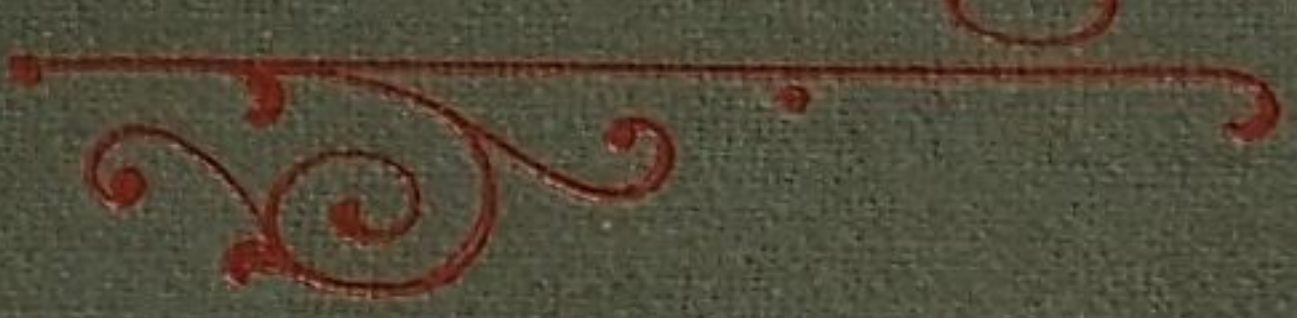




Photographische



Chemie



Von

R. Ed. Liesegang



3.25

L. art.

^a
151⁶—

Photographische Chemie.

Von

R. Ed. Liesegang.



Düsseldorf 1894

Ed. Liesegangs Verlag.



Vorwort.

In einem Lehrbuch, das für Solche geschrieben ist, die noch gar nichts von der betreffenden Wissenschaft wissen, darf man nicht allzu zaghaft vorgehen. Neben den Theorien und Hypothesen, welche man gibt, dürfen nicht gleich die Bedenken erwähnt werden, welche man ihnen entgegenhalten kann. Weshalb, weiss Jeder aus seiner Jugend.

Deshalb fiel das Werk etwas dogmatisch aus. So namentlich das erste Capitel: die Atomlehre. Andererseits habe ich aber den Leser über solche Phänomen absichtlich im Ungewissen gelassen, welche entweder noch nicht hinreichend erforscht sind, oder bei welchen in Kürze ein Erklärungswechsel zu erwarten ist. (Vgl. z. B. Seite 116 über die Solarisation).

Das Buch ist nicht nur für Anfänger geschrieben, sondern es ist theilweise sogar vorausgesetzt, dass der Leser nichts von Chemie verstehe — oder besser: nichts von der heutigen Schulchemie. Die Vorlesungsexperimente, welche einem mündlichen Vortrag gewöhnlich vor dem geschriebenen zu Gute kommen, denke ich mir durch das praktische Arbeiten des Lesers mit den photographischen Chemikalien ersetzt.

Veraltete Theorien sind meistens übergangen worden. Jene Verfahren, welche heute (wie das nasse Collodionverfahren) durch andere verdrängt worden sind, wurden nur kurz erwähnt.

Der gute Erfolg, welchen das (von meinem Vater übersetzte) Werk Hardwich's „Manual der photogr. Chemie“ hatte, liess mich glauben, dass ein Buch Bedürfniss geworden ist, welches dem Amateur wie dem Fach-Photographen das Wesen seiner Arbeiten in nicht zu schwer verständlicher Sprache auseinandersetzt.



Inhalt.

I. Theil.

Allgemeine Chemie.
Chemie der Silbersalze.
Wirkungen des Lichtes.
Die Trockenplatte.
Herstellung des Negativs.
Der Silberdruck.
Entwickler für Bromsilber-Bilder.
Fixirmittel für Silberbilder.
Physikalische Entwicklung.
Das latente Bild.
Tönen der Silberdrucke.
Das Tonfixirbad.
Wachsende Moleküle.
Verstärkung der Negative.
Die Haltbarkeit der Silberbilder.
Rückblick.

II. Theil.

Verfahren ohne Silbersalze.

Die Platinotypie.

Lichtpausverfahren.

Die Chromgelatine.

Rötheltonung der Platinbilder.



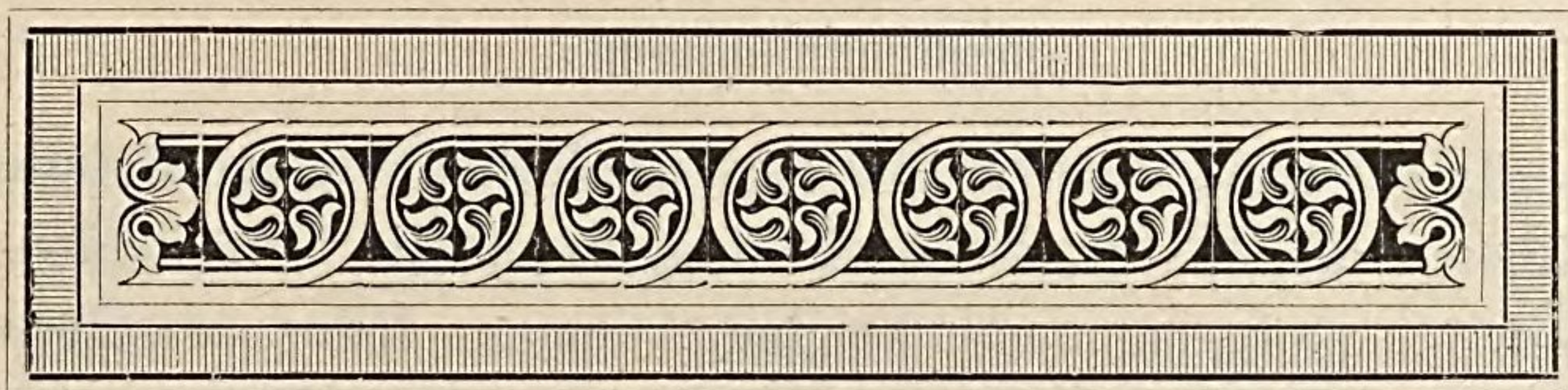
III. Theil.

Photographische Chemikalien.



Erster Theil.





Allgemeine Chemie.

Die Grundlage der modernen Chemie und Physik bildet die Weltanschauung, welche Lencipp und Demokrit im 5. Jahrhundert vor Christus begründeten: der Atomistik. Dieselbe lehrt folgendes:

Denkt man sich einen Körper in immer kleinere und immer kleinere Theilchen zerlegt, so kommt man schliesslich zu einer Grenze, wo weder mit mechanischen noch mit chemischen Mitteln eine weitere Scheidung möglich ist. Dieses kleinste, nicht weiter zerlegbare Stofftheilchen nennt man „Atom“.

Jeder Körper, welchen wir mit unserm Gesichts-, Tastsinn usw. wahrzunehmen vermögen, ist zusammengesetzt aus einer sehr grossen Anzahl von Atomen. Die verschiedenen Eigenschaften dieser Körper sind zum Theil dadurch bedingt, dass die Atome sich in verschiedener Weise zusammengelagert haben. Zum Theil müssen wir dieselben aber durch eine Verschiedenheit der Atome erklären. Die Chemie hat nachgewiesen, dass es wenigstens 65 verschiedene Arten von Atomen geben muss. Wodurch sich diese unterscheiden, weiss man noch nicht. Jedenfalls ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die eine Art in irgend eine andere zu verwandeln.

Die Verschiedenheit und Unveränderlichkeit der Metalle Silber, Gold, Platin usw. ist bedingt durch die Verschiedenheit der sie zusammensetzenden Atome. Jedes derselben besteht aus nur einer Art. Dagegen unterscheiden sich Wasser und Eis dadurch, dass die gleichen Arten von Atomen, aus welchen sie zusammengesetzt sind, sich verschiedenartig gelagert haben.

Substanzen, von welchen sich nachweisen lässt, dass sie nur aus einer einzigen Art von Atomen bestehen, nennt man „Elemente“. Es gibt deren natürlich ebenso viele, wie es verschiedene Arten von Atomen gibt. Die nächste Tabelle (der Atomgewichte) gibt die Namen derselben. Der Wunsch der Alchemisten, aus gewöhnlicheren Metallen Gold zu machen, konnte sich nicht erfüllen, weil diese Metalle Elemente sind, d. h. weil ihre Atome unveränderlich sind.

Wir erwähnten bereits, dass im Wasser und Eis, welche leicht in einander übergeführt werden können, die kleinsten Theilchen sich verschieden gruppiert hätten. Im letzteren liegen sie dichter zusammen als im ersteren. Aber auch dann, wenn das Wasser verdampft ist und die einzelnen Theilchen noch viel weiter auseinander gerückt sind als im flüssigen Zustande, hängen noch immer je zwei oder mehr Atome zusammen. Eine solche innige Verbindung von zwei oder mehr Atomen nennt man „Molekül“.

Der Aggregatzustand, d. h. die feste, flüssige oder gasförmige Form des Körpers ist dadurch bedingt, dass die Wassermoleküle mehr oder weniger dicht zusammenliegen.

Aber auch innerhalb der Moleküle können die Atome sich verschiedenartig verbunden haben. Selbst ein Element, z. B. das metallische Silber, kann deshalb das eine Mal

etwas andere Eigenschaften besitzen als das andere Mal. Wir werden später sehen, dass das Licht diese sogen. „allotropischen“ Modificationen beeinflussen kann.

Das Streben der Naturphilosophen ist natürlich gewesen, die Elemente, welche nach allen Wandlungen schliesslich doch wieder in dieselbe Form zurückgeführt werden können, als solche allotrope Modificationen eines Urelementes aufzufassen. Wie sich die Atome desselben Elementes verbinden und das eine Mal den gelben, giftigen, das andere Mal den rothen, ungiftigen Phosphor bilden, so dachte man, könnten vielleicht alle 65 Elemente als solche Verbindungen des Wasserstoffs aufgefasst werden, welcher das leichteste von den bekannten Elementen ist. Vorläufig ist man jedoch wieder hiervon abgekommen, weil sich nach genaueren Wägungen die Verhältnisse nicht in der verlangten Weise bestätigten. Auf dies letzte Gebiet der Chemie brauchen wir uns hier aber nicht näher einzulassen, weil es von keiner principiellen Bedeutung für das Spätere ist. Wir können vielmehr ruhig voraussetzen, dass die Atome der Elemente unveränderliche Wesen seien, indem wir, um uns überhaupt eine Vorstellung davon machen zu können, annehmen, diese Verschiedenheit sei eine solche der Grösse oder der Gestalt.

Diese Unterschiede der Atome veranlassen nun, dass die Elemente sich verschieden verhalten. Die Beschreibung derselben ist die erste Aufgabe der allgemeinen Chemie.

Das metallische Silber ist zusammengesetzt aus Molekülen, in welchen wenigstens zwei Silberatome sich vereinigt haben. Dasselbe ist auch der Fall bei den andern Elementen, z. B. dem Sauerstoff, einem Gase, welches

einen grossen Theil der Luft ausmacht. Um ein passendes Beispiel für eine spätere Stelle zu haben, erzähle ich hier von zwei Elementen, welche der Leser wahrscheinlich noch nicht kennt: von einem Metalle „Natrium“ und einem grünlich-gelben Gase von stechendem Geruch, dem „Chlor“. Bringt man diese zwei Elemente zusammen in ein Gefäss, so verbrennt das Metall. Das Natrium verliert vollkommen sein metallisches Aussehen, und auch von dem Chlor ist nichts mehr wahrzunehmen. Je ein Atom Natrium ist mit einem Atom Chlor zusammengetreten. Das Chlor hat die zwei Atome im Natriummolekül von einander getrennt und hat die Stelle des ausgeschiedenen eingenommen. Es hat mit demselben ein neues Molekül gebildet, welches also nicht mehr aus zwei gleichen, sondern aus zwei verschiedenen Atomen besteht. Der Körper ist also kein Element mehr, sondern eine „Verbindung“.

Sämtliche Eigenschaften dieser Verbindung sind ganz andere geworden, als die Körper besaßen, welche sie bildeten. Wir haben nicht etwa eine Combination der Eigenthümlichkeiten der letzteren vor uns. Das Metallartige ist verschwunden, weil keine Natriummoleküle mehr bestehen. Farbe und Geruch des Chlors hörten aus demselben Grunde auf. Die Atome verhalten sich immer anders, wenn sie allein sind, als wenn sie mit ihresgleichen zusammenhängen. Wir haben jetzt einen durchsichtigen, crystallinischen, salzig schmeckenden Körper vor uns: das Kochsalz.

Der Chemiker nennt diese Substanz „Chlornatrium“, weil ihr Molekül aus einem Atom Chlor und einem Atom Natrium besteht. Wenn man nun bei einem solchen Crystall das Chlor und das Natrium wieder trennt, also

(z. B. durch Electricität) veranlasst, dass sich zwei Atome Natrium zu Natriummetall und je zwei Atome Chlor zu Chlorgas wieder vereinigen, kann man diese beiden Elemente abwägen und also angeben, wie viel von jedem im Kochsalz enthalten war. Wenn wir nun finden, dass es nicht gleich viel ist, obgleich die Anzahl der Atome beider Elemente gleich gross ist, müssen wir schliessen, dass die Atome verschieden schwer seien.

Wie viel aber ein einzelnes Atom Natrium oder ein einzelnes Atom Chlor wiegt, lässt sich natürlich nicht angeben. Denn wir wissen ja nicht, aus wieviel Molekülen Kochsalz der Crystall bestanden hat. Nur das Gewichtsverhältniss der beiden Elemente lässt sich feststellen. Und dies ist immer dasselbe, mag nun das Chlornatrium nach der oben beschriebenen Methode oder nach irgend einer andern entstanden sein. Die Grösse, Gestalt oder irgend etwas anderes bedingt das verschiedene Gewicht der Atome der verschiedenen Elemente.

Diese charakteristischen Zahlen hat man nun für jedes einzelne Element bestimmt. Das Gewicht des leichtesten unter ihnen hat man als Einheit gesetzt. Das Gewicht eines Atoms Wasserstoff bezeichnet man willkürlich mit 1. Die Atomgewichtszahlen der anderen Elemente besagen also, wie viel mal schwerer ein Atom desselben ist, als ein Atom Wasserstoff.

Da wir später wiederholt diese Verhältnisszahlen nöthig haben, gebe ich hier die Tabelle der Atomgewichte. Zuvor sei aber noch etwas Anderes erwähnt:

Man hat sich in der Chemie eine Zeichensprache zurechtgelegt. Die Namen der Elemente (gewöhnlich die lateinische Form derselben) werden zunächst abgekürzt:

Natrium wird Na, Chlor = Cl, Silber = Ag (vom Lateinischen: argentum) geschrieben. Nun bezeichnet man mit diesem Na, Ag usw. nicht das Element überhaupt, sondern ein Atom desselben. In dieser Abkürzung ist also das Atomgewicht gleich mit enthalten.

Diese Abkürzungen bringen wir in die Tabelle der Atomgewichte hinein. Diejenigen Elemente, welche für Photographie von besonderem Interesse sind, sind fetter gedruckt, als die andern.

Name des Elements	Abkürzung	Atomgewicht	Werthigkeit
Aluminium	Al	27,04	3
Antimon	Sb	119,06	3 oder 5
Arsen	As	74,9	3 oder 5
Baryum	Ba	136,8	2
Beryllium	Be	9,08	2
Blei	Pb	206,4	2 oder 4
Bor	B	10,9	3
Brom	Br	79,75	1, 3, 5 oder 7
Cadmium	Cd	111,7	2
Cäsium	Cs	132,5	1
Calcium	Ca	39,9	2
Cer	Ce	141,2	3
Chlor	Cl	35,37	1, 3, 4, 5 oder 7
Chrom	Cr	52,4	2, 3 oder 6
Didym	Di	145,0	3
Eisen	Fe	55,9	2 oder 3
Erbium	E	165,4	3
Fluor	Fl	19,06	1, 3, 5 oder 7

Name des Elements	Abkürzung	Atomgewicht	Werthigkeit
Gallium	Ga	68,85	3
Gold	Au	196,15	1 oder 3
Indium	In	113,4	3
Jod	J	126,5	1, 3, 5 oder 7
Iridium	Ir	192,5	2 oder 4
Kalium	K	39,03	1
Kobalt	Co	59,0	gewöhnlich 2
Kohlenstoff	C	11,97	4
Kupfer	Cu	63,17	1 oder 2
Lanthan	La	138,5	3
Lithium	Li	7,01	1
Magnesium	Mg	23,94	2
Mangan	Mn	54,8	2, 3, 4, 6 oder 7
Molybdaen	Mo	95,6	6
Natrium	Na	22,9	1
Nickel	Ni	58,6	2, 3 oder 4
Niob	Nb	94,0	3 oder 5
Osmium	Os	198,49	2, 4, 6 oder 8
Palladium	Pd	106,2	2 oder 4
Phosphor	P	30,96	3 oder 5
Platin	Pt	194,41	2 oder 4
Quecksilber	Hg	199,80	1 oder 2
Rhodium	Rh	104,1	2 oder 4
Rubidium	Rb	85,2	1
Ruthenium	Ru	103,5	2 oder 4
Sauerstoff	O	15,96	2
Schwefel	S	31,98	2, 4 oder 6

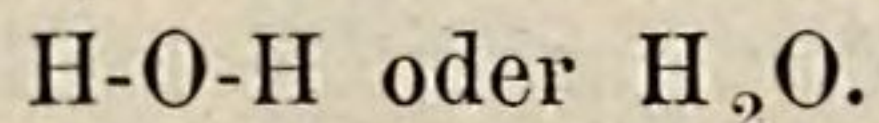
Name des Elements	Abkürzung	Atomgewicht	Werthigkeit
Selen	Se	78,8	2, 4 oder 6
Silber	Ag	107,6	1
Silicium	Si	28,0	4
Stickstoff	N	14,01	1, 3 oder 5
Strontium	Sr	87,3	2
Tantal	Ta	182,0	3 oder 5
Tellur	Te	127,96	2, 4 oder 6
Thallium	Tl	203,7	1 oder 3
Thorium	Th	231,41	4
Titan	Ti	49,8	4
Uran	Ur	239,8	4 oder 6
Vanadium	V	51,25	3 oder 5
Wasserstoff	H	1	1
Wismuth	Bi	207,5	3 oder 5
Wolfram	W	183,6	4 oder 6
Yttrium	Y	89,8	3
Ytterbium	Yb	172,6	
Zink	Zn	64,9	2
Zinn	Sn	117,69	2 oder 4
Zirkon	Zr	90,4	4

Wenn wir die Formel des Kochsalzes Na Cl schreiben, so drücken wir damit aus, dass sein Molekül eine Verbindung sei von einem Atom Natrium und einem Atom Chlor. Die Moleküle des Chlorsilbers: Ag Cl bestehen analog aus einem Atom Silber und einem Atom Chlor. Die Moleküle beider Verbindungen sind also in einer Beziehung gleich. Jedes enthält 35,37 Theile Chlor. Da-

gegen ist das Gewicht der Metalle verschieden. Denn das Atomgewicht des Silbers ist 107,6, während dasjenige des Natriums 22,9 beträgt. Und trotzdem ist, wie ich immer wieder betonen muss, die Anzahl der Atome in beiden Verbindungen gleich gross.

Bisher haben wir nur von solchen Verbindungen gesprochen, in welchen das Molekül aus je einem Atom von zwei verschiedenen Elementen besteht. Bei einer Anzahl von Elementen verbindet sich jedoch regelmässig ein Atom mit zwei oder noch mehr Atomen eines andern Elementes. Bei wieder andern ist das Bindungsvermögen: die „Werthigkeit“, wechselnd.

Ein Beispiel für den ersteren Fall ist der Sauerstoff. Zersetzt man Wasser (mittels des galvanischen Stromes) in seine Bestandtheile, so erhält man zwei Gase, Sauerstoff und Wasserstoff. Das Volumen des ersteren ist doppelt so gross, als das des letzteren. Hatte man 18 g Wasser zerlegt, so erhält man 16 g Sauerstoff und 2 g Wasserstoff. Es hatte also je 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff gebunden, und die Formel des Wassers ist



Ebenso ist es, wenn sich der „zweiwerthige“ Sauerstoff mit einem „einwerthigen“ Metall, z. B. dem Silber, verbindet. Die Formel des Silberoxyds ist Ag_2O . Verbindet sich dagegen ein zweiwerthiges Element mit einem andern zweiwerthigen, so tritt nur je ein Atom von jedem zusammen. Dies genügt schon zur „Sättigung“. Wir haben die Werthigkeit in der Tabelle der Atomgewichte oben angegeben.

Bei einzelnen Elementen kann diese Werthigkeit stark wechseln, und wir werden später sehen, dass das Licht einen wesentlichen Einfluss darauf hat.

Bei den zuerst geschilderten Verbindungen von einwerthigen Elementen waren allein Vereinigungen von je zwei Elementen im Molekül möglich. Die zwei- und mehrwerthigen Elemente können dagegen gleichzeitig durch mehrere verschiedene Elemente gesättigt werden. Auf diese Weise entstehen jene complicirten Verbindungen, von welchen wir in den folgenden Capiteln öfter reden müssen.

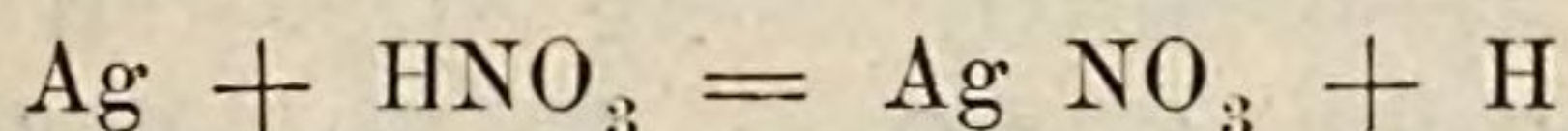
Wir können dieselben hier natürlich nicht alle schildern, sondern beschränken uns darauf, diejenigen zu beschreiben, welche zum Verständniss der photographischen Processe durchaus nöthig sind. Indem wir dabei mit den gebräuchlichen chemischen Formeln operiren, empfehlen wir dem Leser, die einzelnen Charactere der Elemente in der obigen Tabelle nachzusuchen. Die hinter denselben stehenden kleinen Zahlen bedeuten die Anzahl der Atome. H_2O bedeutet also, dass sich in dem betreffenden Molekül (des Wassers) zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff befinden. Stehen derartige kleine Zahlen hinter einer Klammer, so gelten sie für alle in der Klammer genannten Elemente. Grosse Zahlen vor einer Verbindung geben die Anzahl der ganzen Moleküle an.





Chemie der Silbersalze.

Legt man ein Stück metallischen Silbers in Salpetersäure, so löst sich dasselbe auf. Das Molekül des Metalls wird in die Atome Ag und Ag gespalten, und diese verbinden sich mit einem Theil der Salpetersäure (HNO_3). Nach der Gleichung

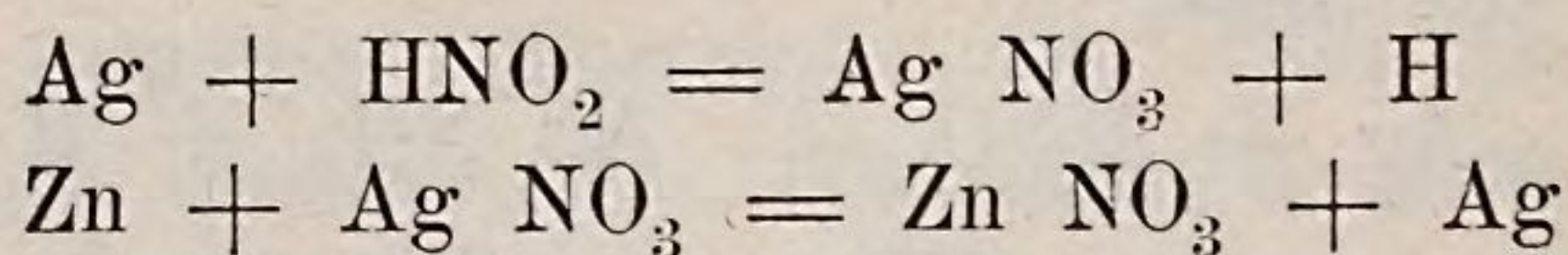


entsteht salpetersaures Silber (= Silbernitrat, Höllenstein, Ag NO_3) und Wasserstoff entweicht als Gas.

Es bleibt eine wässrige Flüssigkeit übrig, in welcher das Silber sich in so feiner Vertheilung befindet, dass es selbst mit dem besten Mikroskope sich nicht nachweisen liesse. Die Flüssigkeit ist vollkommen durchsichtig, wie Wasser. Die Atome des Silbers werden von dem (sogen. „Radical“) NO_3 der Salpetersäure darin schwebend gehalten. Das Silber hat vollkommen seine metallischen Eigenschaften verloren. Andererseits hat aber auch die Säure aufgehört, sauer zu sein — vorausgesetzt, dass wir eine genügende Menge von Metall hineingelegt hatten.

Allein mit chemischen Mitteln können wir noch nachweisen, dass das Silber in Wirklichkeit doch noch dasselbe geblieben ist, dass nicht etwa eine Umwandlung des Elementes in ein anderes stattgefunden hat. Nehmen wir nämlich die Theilchen NO_3 , welche das Silber schwebend

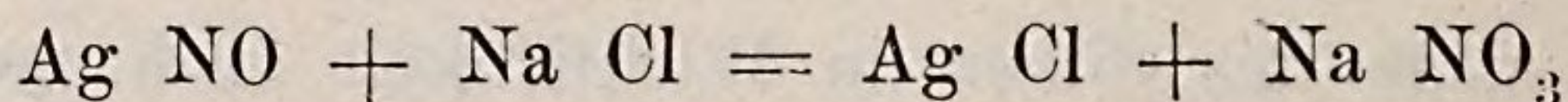
erhalten, weg, so werden die Silberatome wieder zu Molekülen zusammentreten. Wir müssen also unser Silber im metallischen Zustand wieder bekommen, von dem wir ausgingen. Diese Entziehung des NO_3 -Radicals können wir nun dadurch veranlassen, dass wir ein Stück von einem solchen Metall in die Lösung des Silbernitrats legen, welches leichter als das Silber von diesem Radical getragen wird. Das ist z. B. das Zink. Ein Stück dieses Metalls löst sich in dem Silbernitrat, welches darauf gerade so wirkt, wie die Salpetersäure auf das Silber. Vergleicht man die Formeln des letzteren Vorgangs mit derjenigen des neuen:



so tritt hier das Silber wie dort der Wasserstoff aus der Flüssigkeit aus. Der Chemiker sagt: Das Zink besitzt eine grössere „Affinität“ zur Salpetersäure, wie das Silber. Wir werden später sehen, wie man eine solche Ausfällung des Metalls aus seiner Lösung (z. B. bei der physikalischen Entwicklung) practisch verwerthet.

Das salpetersaure Silber bildet das Ausgangsmaterial zur Herstellung der meisten photographischen Präparate.

Versetzt man seine Lösung mit Kochsalz, so bildet sich in dieser Flüssigkeit zuerst eine starke Trübung. Sie sieht wie Milch aus. Dann entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag. Nach der Gleichung:



Silbernitrat + Chlornatrium = Chlorsilber + salpetersaurem Natron bildet sich Chlorsilber, welches im Wasser unlöslich ist. Das als Nebenproduct entstehende salpeter-

saure Natron bleibt dagegen gelöst. Hatte man genügend Kochsalz zugesetzt, so befindet sich gar kein Silber mehr in Lösung. Filtrirt man, so bleibt alles Chlorsilber chemisch rein auf dem Filter zurück.

Dieser weisse Körper hat die sonderbare Eigenschaft, sich schwarz zu färben, wenn man ihn dem Lichte aussetzt. Lange, ehe die Lichtbildkunst erfunden wurde, hatte ein deutscher Arzt, J. H. Schulze (1727) und bald darauf ein Turiner Professor, Beccarius dies an Glasflaschen beobachtet, welche mit dem Silbersalze gefüllt waren. Es hatte sich geschwärzt. Nur jene Stellen waren weiss geblieben, über welchen das Etiquett gesessen hatte. Es konnte also, wie sie einsahen, nur das Licht diese Veränderung bewirkt haben. Genauere Prüfungen bestätigten dies.

Wenn hier eine Schwärzung eintritt, kann dies nur dadurch geschehen, dass die Silberatome wieder zusammentraten. Im Chlorsilber war, wie in der salpetersauren Silberlösung, nichts von dem metallischen Silber zu bemerken. Erst als wir Zink zur letzteren setzten, und sich aus den Atomen wieder Moleküle bildeten, sahen wir das Metall wieder. Wenn wir hier beobachten, dass ein anderes Silbersalz schwarz wird, dürfen wir annehmen, dass ebenfalls eine sogenannte „Reduction“ stattfand, d. h. dass die Silberatome näher zusammengetreten seien, als sie sich vorher im Chlorsilber befanden. Dies kann aber nur dadurch geschehen, dass das Chlor von irgend etwas weggenommen wird, wie bei dem früheren Versuch das Radical NO_3 durch das Zink.

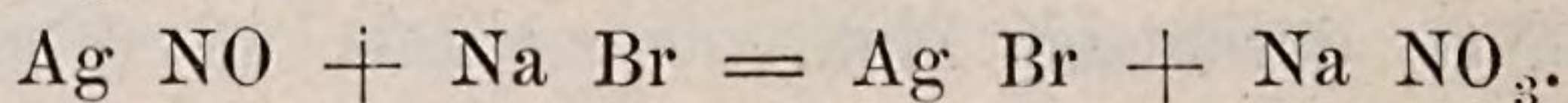
Jene Wirkung, welche das Zink ausübt, also die „reducirende“, vermag auch das Licht einzuleiten. In

welcher Weise dies geschieht, können wir erst später untersuchen, wenn wir uns mit der Natur dieser Kraft etwas beschäftigt haben.

Also die Silberatome treten näher zusammen und dadurch wird das Präparat schwarz. Man weiss vorläufig jedoch noch nicht ganz genau, ob das Resultat der Lichtwirkung thatsächlich metallisches Silber ist. Für letzteres haben wir nämlich ein gutes Prüfungsmittel: es müsste sich in Salpetersäure vollkommen auflösen (wie wir früher zeigten). Das belichtete Chlorsilber löst sich darin jedoch nicht. Wenn nun im belichteten Chlorsilber die Silberatome näher zusammen liegen als im unbelichteten, und wenn das erstere weniger Chlor enthält als das letztere, so ist nur die Erklärung möglich, dass noch eine Zwischenstufe zwischen dem metallischen Silber und dem Chlorsilber besteht: eine Verbindung, welche weniger Chlor enthält als das Chlorsilber; z. B. könnte nur je ein Atom Chlor mit je zwei Atomen Silber in Verbindung sein. Aus dem $\text{Ag Cl} - \text{Ag Cl}$ wäre $\text{Ag} - \text{Cl} - \text{Ag}$ oder $\text{Ag}_2 \text{Cl}$ entstanden.

Aber, wie gesagt, sind sich die Gelehrten noch nicht darüber einig, ob diese Verbindung des Silbers mit Chlor, das Silberchlorür, wirklich existire. Vielleicht ist die Zusammensetzung eine andere. Jedenfalls wissen wir aber bestimmt, dass das belichtete und schwarz gewordene Salz weniger Chlor enthält, als früher.

Fast ebenso verhält sich das Bromsilber, welches man auf analoge Weise aus Silbernitrat und Bromnatrium erhält:



Dieser Körper sieht etwas gelblicher aus als das Chlorsilber. Die Färbung, welche er bei der Belichtung er-

hält, ist weniger intensiv als die des letzteren. Wie dies ist er unlöslich im Wasser.

Das Element Brom ist dem Chlor nahe verwandt, d. h. es bildet mit den Metallen Verbindungen („Bromide“ genannt), welche sich von den Chloriden nicht sehr unterscheiden. Wir werden später noch von einem dritten Elemente sprechen müssen, welches ebenfalls zu den Verwandten des Chlors und Broms gezählt werden muss: von dem Jod. Im freien Zustand ist das Chlor gasförmig, das Brom flüssig und das Jod ein fester Körper. Bromnatrium und Jodnatrium (NaJ) sind dem Kochsalz sehr ähnlich. —

Nicht allein die Farbe ist es, welche das belichtete von dem unbelichteten Chlorsilber resp. Bromsilber unterscheidet. Sie verhalten sich vielmehr auch dann verschieden, wenn man sie mit anderen Chemicalien behandelt. Der Chemiker sagt: ihre „Reactionen“ sind verschieden.

Die unbelichteten Salze sind leicht löslich in Ammoniak und in unterschwefligsaurem Natron, während die belichteten und zersetzten darin unlöslich sind. Die Silberatome sind in letzterem schon zu nahe zusammengetreten, als dass sie noch einmal auseinander gerissen werden könnten. Genaueres über diese Reactionen, welche ausgedehnte Anwendung in der Photographie finden, werden wir später unter dem Abschnitt „Fixiren“ berichten.

Auf eine andere wichtige Reaction des belichteten und des unbelichteten Silbersalzes wollen wir hier noch kurz hinweisen. Man kennt eine Anzahl von Verbindungen, welche, wie das metallische Zink (bei dem Versuch mit Silbernitrat), als Reductionsmittel wirken, d. h. also solche

Chemicalien, welche veranlassen, dass die Silberatome (und ebenso die Atome vieler anderer Metalle) aus den Lösungen wieder zusammentreten, so dass sie wieder ein festes metallisches Molekül bilden. Hierher gehört z. B. das oxalsaure Eisenoxydul. (Ueber die Zusammensetzung desselben berichten wir später genaueres).

Diese Verbindung, welche von den Photographen kurz „Eisenoxalat“ genannt wird, wirkt nämlich nur auf das belichtete Chlorsilber reducirend, nicht aber auf das unbelichtete. Wenn man diese Flüssigkeit auf Chlorsilber giesst, welches kurze Zeit im Licht gelegen hatte, so setzt sie gewissermassen die Wirkung des Lichtes fort. Das vorher nur schwach gefärbte Silbersalz wird allmählich immer dunkler und zuletzt schwarz.

Hätte man das Chlorsilber dagegen nicht belichtet, so wäre es auch bei längerem Liegen in der Eisenoxalatlösung weiss geblieben.

Von diesen verschiedenen Reactionen des belichteten und des unbelichteten Chlorsilbers kann man sich nun durch folgenden charakteristischen Versuch am besten überzeugen:

Streicht man Chlorsilber, welches im Dunkeln hergestellt worden war, auf Papier (wobei man etwas Leim zumischt, damit es haften bleibt) und setzt dies nur zur Hälfte dem Licht ganz kurze Zeit aus, so wird sich nur diese eine Seite bei der Behandlung mit dem Eisenoxalat schwärzen. Die andere bleibt weiss.

Der Versuch kann modificirt werden, indem man ein getrocknetes Pflanzenblatt auf das Papier legt und dann belichtet. Dort wo das Blatt lag, wird das Licht abgehalten. Das Chlorsilber kann also nur an den freien

Stellen zersetzt werden. Man muss also, wenn man das Papier nach der oben beschriebenen Methode weiter behandelt, ein Abbild des Blattes bekommen: weiss auf schwarzem Grunde.

Die Zeit, während welcher man das Papier mit dem Pflanzenblatte am Lichte liegen liess — die „Belichtungszeit“ — kann nun so kurz bemessen sein, dass man kaum etwas oder noch gar nichts von der Zersetzung des Chlorsilbers direct (an der Farbenveränderung) wahrnehmen könnte. Die Eisenoxalatlösung wird doch das Bild hervorrufen. Diese „Entwicklung“ eines unsichtbaren („latenten“) Bildes macht es möglich, dass man Aufnahmen machen kann, deren Belichtung nur den Bruchtheil einer Secunde erfordert.





Wirkungen des Lichtes.

Das Licht ist eigentlich diejenige Kraftform, welcher derjenige die geringsten Wirkungen zutraut, der sich nicht mit der Physik beschäftigt hat. Die mechanische Bewegung, die Wärme, Electricität und Magnetismus vermögen nach seiner Meinung unendlich viel mehr zu leisten, wie jenes Etwas, was wir gar nicht mehr wahrnehmen würden, wenn wir die Augen schlössen.

Solche Leute müssen sehr erstaunt sein, wenn sie vernehmen, wie mannigfaltig thatsächlich die Wirkungen dieser Kraft sind und wie grossartig sie sich äussern. Sie müssen staunen, wenn man ihnen erzählt, dass die ganze Pflanzenwelt nur durch das Licht bestehen kann, und dass das Sonnenlicht demnach die letzte Quelle für den Unterhalt alles thierischen und menschlichen Lebens ist; dass diese Kraft alle Kohlen, welche im Schoosse der Erde ruhen, aus der Luft verdichtet hat; dass Wind und Wetter zuletzt auf Lichtwirkungen zurückzuführen sind.

Wenn man dies bedenkt, kann es nicht mehr merkwürdig scheinen, dass das Licht auch jene kleine Arbeit zu leisten vermag: die Einleitung des chemischen Processes im Chlorsilbermolekül.

Für die practische Photographie ist diese Wirkung auf die Silbersalze jedenfalls die wichtigste Leistung des

Lichtes. Da dies Buch jedoch nicht ausschliesslich die Praxis behandeln soll, schiebe ich hier die kurze Beschreibung einiger anderer interessanter Wirkungen ein. Zugleich möge der Leser während der Lectüre dieses weniger wichtigen Kapitels einige Zeit gewinnen, das früher Gesagte ordentlich zu verdauen.

Es ist nicht das Chlor- und Bromsilber allein, welche sich in der oben angegebenen Weise am Lichte zersetzen. Die Salze vieler anderer Metalle verhalten sich ähnlich. Die Lichtempfindlichkeit der ersteren ist jedoch am stärksten.

Die meisten anderen Verbindungen des Silbers sind für die practische Photographie von geringerem Interesse. Wir kommen auf das einzige, welches darin noch eine grössere Rolle spielt: das Silbernitrat, noch einmal zurück, um ein anderes Gebiet der Photochemie (d. h. der Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes) verständlich zu machen:

Silbernitrat verändert sich selbst bei lang andauernder intensiver Sonnenbeleuchtung nicht sichtbar, wenn die Lösung oder die daraus abgeschiedene Crystallmasse rein ist. Auch zeigt das belichtete und das unbelichtete Salz keine verschiedenen Reactionen. Reines salpetersaures Silber ist also unempfindlich. Tränkt man jedoch Papier mit derselben Lösung, so färbt sich dies wie Chlorsilber an den belichteten Stellen schwarz. Reines Papier allein ist ebenso unempfindlich wie das Silbernitrat.

Aus einer Mischung zweier Stoffe, von denen jeder sich im Lichte allein nicht verändert, kann also ein lichtempfindliches Präparat entstehen. Dabei ist es nicht nothwendig, dass diese beiden Ausgangsstoffe sich chemisch

zu einem neuen Körper verbinden, d. h. wir haben im obigen Fall immer noch Silbernitrat und Papier. Also ein Gemisch, und keine neue chemische Verbindung.

Diese Eigenschaft theilen sehr viele andere Salze. Während sie im reinen Zustand unempfindlich sind, zersetzen sie sich am Lichte, wenn sie in Berührung mit einem andern Körper sind. Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, wird auch die Empfindlichkeit des Chlors und Bromsilbers durch dasselbe erheblich gesteigert, d. h. wir brauchen diese Silbersalze, wenn sie in Berührung mit gewissen „organischen“ Substanzen sind, eine erheblich kürzere Zeit dem Lichte auszusetzen, um direct oder bei der Entwicklung denselben Grad der Schwärzung zu erzielen, wie bei längerer Belichtung der reinen Salze.

Viele Salze anderer Metalle verhalten sich wie die Silberverbindungen, d. h. sie werden am Lichte reducirt. Setzt man eine Auflösung von Chlorgold in Alcohol dem Lichte aus, so scheiden sich bald Flitter von metallischem Gold aus. Die Eisen- und Kupfersalze würden sich ebenso verhalten, wenn die Metalle nicht so leicht rosteten. Jedenfalls treten die Metallatome des Eisens und des Kupfers näher zusammen. Die Salze gehen, wie der Chemiker sich ausdrückt, in eine niedere Oxydationsstufe über: aus dem Eisenoxydsalze entsteht im Lichte das Eisenoxydulsalz.

Mit solchen chemischen Processen, welche das Licht einleitet, können nun auch andere Wirkungen erzielt werden als diejenigen, welche die eigentliche Photographie ausmachen. Bekanntlich functionirt ein galvanisches Element in der Weise, dass sich auf der einen Seite ein Metall, z. B. Zink, in einer Säure auflöst. Bei dieser Auflösung des Metalls wird Electricität frei und diese fließt durch

den Draht zu dem andern Pol, z. B. zur Kohle, welche in derselben Flüssigkeit steht, aber davon nicht angegriffen wird. Setzt man in analoger Weise zwei mit Chlorsilber bedeckte Silberplatten in die Auflösung eines Metallsalzes, so tritt ein electrischer Strom in dem verbindenden Draht auf, wenn man nur die eine Platte belichtet, die andere dagegen verdunkelt. Die unbelichtete Chlorsilberplatte verhält sich dabei zur belichteten wie das Zink zur Kohle im gewöhnlichen Elemente. Das Licht vermag also indirect Electricität (= Photoelectricität) zu erzeugen.

Eine andere electrische Wirkung des Lichtes kommt folgendermassen zu Stande: alle chemischen Wirkungen des Lichtes lassen sich, wie wir schon wiederholt betonten, darauf zurückführen, dass dieses die Atome eines Elementes veranlasst, sich anders zu gruppieren. Die im Chlorsilber getrennten Atome des Silbers treten wieder zu Molekülen zusammen, bilden Metall usw. Auch die Lagerung der Atome im Molekül eines Elementes kann durch das Licht verändert werden, wenn dasselbe in verschiedenen „allotropen“ Formen vorkommt. Gelber Phosphor geht in rothen über, Schwefel verändert die Crystallform unter dem Einflusse des Lichtes. Am interessantesten ist in dieser Beziehung ein selten vorkommendes Element: das Selen. Dadurch, dass man diese Substanz, welche wie ein Metall aussieht, mehrere Stunden einer Temperatur von etwa 200° C. aussetzt, wird sie in einen Zustand versetzt, in welchem sie die Electricität sehr schlecht leitet. Belichtet man aber ein solches Präparat, welches in den Stromkreis eingeschlossen ist, so wird die Electricität sehr gut durchgelassen. Der Widerstand der

Selenzelle ist im Lichte oft nur $\frac{1}{15}$ derjenigen im Dunkeln.

Ueber die Versuche, diese interessanten Lichtwirkungen practisch zu verwerthen, lese man in den „Beiträgen zum Problem des electrischen Fernsehens“ (Düsseldorf 1891).

In den meisten Fällen setzt sich das Licht zuerst in Wärme um. Diese Energieform regt dann andere Vorgänge an, welche ebenso wenig directe Lichtwirkungen sind, wie die eben beschriebenen.

In der Nähe des ägyptischen Tebens stand eine zerbrochene Bildsäule. Sie war die des vor Troja gefallenen Memnon. Bei Sonnenaufgang gab sie einen Ton von sich, ähnlich dem einer zerspringenden Seite. Memnon begrüßte die Morgenröthe, seine Mutter Eos.

Aehnliche Töne hat man auch an andern Granitmassen beobachtet, z. B. in den Tempeln von Philä, den Palästen von Karnak, den Steinbrüchen von Syene, in der Nähe der Maladetta in den Pyrenäen, am Orenoco in Südamerika, am Gebel Nakus in Arabia Peträa und am Rey-Rawan bei Kabul. Der „musikalische Glockenberg“ auf Sinai tönt ebenso unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. Der ganze steile, aus Quarz bestehende Berg soll dabei zu beben scheinen und der Sand unter den Füßen erzittern.

Setzt man dünne Scheiben oder Diaphragmen aus einer beliebigen Substanz der Wirkung von intermittirendem Lichte aus, so beginnen dieselben zu tönen. Bell beobachtete dies bei Gold, Platin, Silber, Stahl, Eisen, Messing, Kupfer, Zink, Blei, Antimon, Neusilber, Elfenbein, Celluloid, Guttapercha, Hartgummi, weichem vulkanisirten Gummi, Papier, Pergament, Holz und Glimmer. Die ein-

zigen Stoffe, welche diese Eigenschaft nicht hatten, waren dünnes Glas und Kohle. Am lautesten tönt Hartgummi.

Auch wenn man ein Reagensglas mit verschiedenen Substanzen füllt, die Mündung desselben durch ein Rohr mit dem Ohr verbindet und den intermittirenden Lichtstrahl hierauf wirft, hört man schwache Töne. So bei Füllung des Glases mit Crystallen von doppeltchromsaurem Kali, Kupfervitriol, Jodkalium, amorphem und crystallinischem Selen, Schwefelblumen, Stangenschwefel, Ebonit, Holz, Papier, Messing, Alaun, Gaskohle, gepulvertem Kampher, Jod, Braunstein, Borax, gepulverter Weinsäure, Kreide, kohlensaurer Magnesia, Tabak, Tabaksrauch etc.

Bei dem von Crookes erfundenen Radiometer erzeugt das Licht Bewegung. In ihrer gewöhnlichen Form besteht die Lichtmühle aus einem metallenen Kreuz, dessen Arme an ihren Enden sehr leichte metallene Flügel tragen, deren eine Seite mit Russ geschwärzt ist, während die andere Seite die blanke Metalloberfläche hat. Die gleichen Flächen sind dabei alle nach einer Seite gekehrt. Das Kreuz ist in seinem Schwerpunkt leicht drehbar auf eine Nadelspitze aufgesetzt. Das Ganze ist in ein möglichst luftleeres Glasgefäß eingeschlossen.

Setzt man dieses Instrument dem Lichte aus, so dreht sich das Rad mit einer der Stärke der Strahlung proportionalen Geschwindigkeit, wobei die geschwärzten Stellen vorangehen.

„An einem zugestopften Fläschchen mit Kampher“, erzählt Dorthes im Jahre 1789, „zeigte sich nach 6 Monaten an der Seite, die gegen das Fensterlicht gekehrt war, eine Menge von Sternchen; an der andern Seite waren zwar auch noch wohl einige Sternchen; allein an Grösse

und Anzahl geringer. Diese Erscheinung konnte vernünftiger Weise nur der Wirkung des Lichtes zugeschrieben werden; um mich davon aber gewiss zu überzeugen, kehrte ich das Gefäß um. Nach einem Monat fand ich die vorigen Crystalle fast ganz verschwunden und an der nunmehrigen Lichtseite fand ich neue gebildet.“ Draper und Tombinson haben später ausführlich diese „Bewegung des Kamphers gegen das Licht“ behandelt.

Dorthe hat dasselbe Experiment auch mit andern Körpern wiederholt. Von mehreren Flaschen, die mit Branntwein, Wasser und andern Flüssigkeiten gefüllt waren, „zeigten diejenigen, die nicht ganz voll waren, bei einer Zimmerwärme von 15 – 20 Graden oben an der dem Lichte zugekehrten Seite ordentliche Tröpfchen.“ — „Nach den obigen Versuchen lässt sich dann die anziehende Kraft des Lichtes gegen Dünste und gasartige Theilchen wohl nicht bezweifeln.“

Hertz hatte 1887 bei seiner Untersuchung über das Wesen der Electricität eine Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf die Schlagweite electrischer Funken constatirt. Wiedemann und Ebert fanden, dass das Licht nicht auf das Gas zwischen den Electroden und nicht auf die Anode, sondern nur auf die Kathode wirkt, dass es also den Uebergang von negativer Electricität in die Luft veranlasst, wo es sonst nicht stattgefunden hätte. Hallwachs zeigte, dass auch negative Electricität von geringer Spannung hierdurch in die Luft entladen wird und sich nach den Leitern der Umgebung begibt. Stoletow, Righi und Andere construirten, hierauf fussend, photoelectrische Elemente. Es entsteht ein Strom, wenn man eine Metallplatte durch ein dicht davor stehendes Metallnetz belichtet.

Righi liess einzelne Stellen einer Metallplatte mit ultraviolettem Lichte bestrahlen und erhielt dann beim Anhauchen Abbildungen dieser Stellen.

Eine dünne Lage Russ vergrössert, wie Tainter nachgewiesen hat, bei Belichtung ihre Leitungsfähigkeit für Electricität. Andere dunkle Pulver verhalten sich ähnlich.

Trifft Licht auf eine von zwei gleichen Metallplatten, welche in Form eines Elementes in angesäuertem Wasser oder in einer Salzlösung stehen, so erhält man einen electrischen Strom. (Becquerel, Hankel u. A.)

Diese verschiedenen Phänomene, welche durch das Licht bedingt werden, kommen auf sehr ähnliche Weise zu Stande:

Wie die Erde mit der Luftatmosphäre umgeben ist, so condensirt jeder feste Körper auf seiner Oberfläche eine Gashülle. Dieselbe ist um so stärker, je grösser die Oberfläche des Körpers ist. Glühende Kohle verdichtet beim Abkühlen auf sich etwa das zwanzigfache Volumen Kohlensäure. Platin nimmt das $5\frac{1}{2}$ fache seines Volumens an Wasserstoff auf, Palladium fast das 700 fache, Kupfer 60 Procent usw. Ich erinnere ferner an das Haften von Gerüchen an porösen Körpern. Glas ist immer mit einer Hülle verdichteter Luft umgeben, welche bei der Anfertigung von Barometern und Thermometern erst durch Kochen des Quecksilbers entfernt werden muss. Durch Strahlung, welche absorbirt wird, wird diese Gasschicht auf der bestrahlten Seite entfernt. Die Empfindlichkeit des Körpers für bestimmte Strahlen richtet sich daher nach seinem Molekularzustande.

Betrachten wir nun die Eigenschaften der von der Gasatmosphäre theilweise befreiten Oberfläche und die

Erscheinungen, welche während deren Entfernung eintreten müssen.

Befreit man durch Reibung eine Glas- oder Metallplatte von der Hülle, so condensiren sich an den betreffenden Stellen beim Anhauchen die Wasserdämpfe. Stellt man eine Glasplatte, welcher durch Putzen mit geglühtem Tripel die Gasschicht entzogen ist, ein Petschaft entgegen, welches an der Luft gelegen hat, so entzieht das Glas dem letzteren einen Theil des ihm anhaftenden Gases, und zwar mehr an den Berührungsstellen als dort, wo das Petschaft Vertiefungen besitzt. Entfernt man nach einiger Zeit das Petschaft und haucht die Glasscheibe an, so erhält man ein Bild, weil sich der Hauch auf den ungleich mit Gasen beladenen Stellen ungleich verdichtet. (Moser'sche Hauchbilder). Wärme oder Licht wirkt ähnlich wie Druck.

Die statische Electricität sitzt immer nur an der Oberfläche der Körper. Die negative Electricität geht sogar in die Gasatmosphäre. Hoor hat bewiesen, dass die Entladung von negativ electrischen Metallplatten durch ultraviolettes Licht nur eine Folge der Fortführung von geladenen Theilchen der condensirten Gasschicht sein könne. Hatte man letztere vor dem Versuche entfernt, so trat die Erscheinung nicht ein.

Befinden sich die Metallplatten, wie bei den photoelectrischen Elementen Becquerel's und Hankel's in einer Flüssigkeit, welche sie chemisch angreifen kann, so kann letztere auf die belichtete, also von der schützenden Gas- hülle befreite Platte stärker wirken als auf die unbelichtete.

Verwendet man intermittirendes Licht, so müssen auch intermittirende Luftwellen entstehen, und diese sind bei

genügend schneller Aufeinanderfolge Ton. Die plötzliche Erwärmung beim Sonnenaufgang erzeugt das Ausströmen der Luft aus dem zerbröckelten Granit der Memnonssäule.

Ist der Körper, von welchem das Gas ausströmt, leicht beweglich aufgehängt, so tritt eine ähnliche Wirkung ein, wie bei den Turbinen. Deshalb wird die Stellung eines an einem Conconfaden hängenden Spiegels durch auffallende Lichtstrahlen verändert. (Neesen). Die Rotation der Radiometerflügel erfolgt als „Reaction der an den Flügeln des Radiometers abprallenden materiellen Theilchen. (Reynold).

Gewisse Crystalle, z. B. der Turmalin, der Flussspath, werden electrisch, wenn sie vom Sonnenlicht bestrahlt werden. (Actino-Electricität). Ob hier eine directe Umsetzung des Lichtes in Electricität vorliegt, oder ob sich auch hier eine andere Energieform zwischenschiebt, ist noch nicht genau festgestellt. Erstere Annahme ist jedoch unwahrscheinlich.





Die Trockenplatte.

Setzen wir ein mit Chlorsilber oder mit Bromsilber bedecktes Papier zur Hälfte dem Lichte aus, während die andere Hälfte bedeckt war, so färbt sich die erstere dunkler. Belichten wir verschiedene Stellen des Blattes verschieden lang, so wird die Intensität der Färbung verschieden sein.

Genau so wird sich das Papier verhalten, wenn wir es an die Stelle der matten Glasscheibe des photographischen Apparates bringen, auf welcher wir das Bild der davor befindlichen Gegenstände erblickten. Allerdings müssen wir dann entweder sehr lange belichten, oder die Lichtwirkung durch Zuhülfenahme eines Entwicklers fortsetzen lassen. Die hellen Stellen des gesehenen Bildes werden sich durch eine Schwärzung auf dem Papier wiedergeben. Diese Schwärzung ist um so intensiver, je heller die betreffenden Theile des Bildes waren.

Man erhält also ein vollkommenes Abbild desselben. Aber auf diesem ist Licht und Schatten gerade umgekehrt vertheilt, wie in der Wirklichkeit. Man hat ein solches Bild ein „Negativ“ genannt.

Direct lässt sich mit einem solchen nichts anfangen. Wenn wir es jedoch vor die Camera setzen und auf ein Blatt von demselben lichtempfindlichen Papier photographiren, erhalten wir ein solches Bild, auf welchem Licht und Schatten richtig vertheilt sind: ein Positiv.

So umständlich braucht man nun aber nicht vorzugehen. Wie wir früher ein Pflanzenblatt „copirt“ haben, indem wir es direct auf das lichtempfindliche Papier legten und dann entwickelten, so können wir auch jetzt das Negativ, nachdem wir es nach einer später zu beschreibenden Methode unempfindlich für das Licht gemacht (d. h. fixirt) haben, auf das lichtempfindliche Papier legen und belichten. Das Licht wird durch die nicht geschwärzten Stellen des Negativpapiers hindurchdringen und das darunter liegende Papier schwärzen. Wir erhalten wieder ein Positiv.

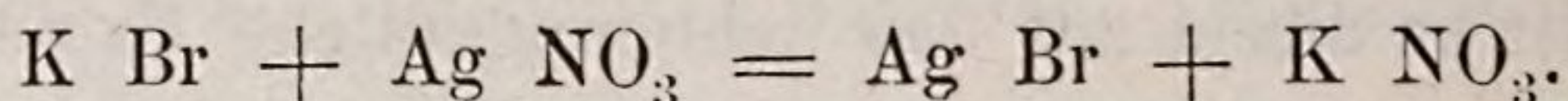
Zur Herstellung des Negativs bedient sich der Photograph in neuerer Zeit eines fertigen Präparates, dessen Selbstherstellung sich für ihn nicht lohnen würde: der Trockenplatte.

Der lichtempfindliche Bestandtheil derselben ist Bromsilber, welches mit Hülfe von Gelatine (d. i. reiner Leim) auf Glasplatten in dünner Schicht aufgetragen ist. Die sichtbare Veränderung, welche sie im Lichte erleidet, ist nur sehr gering: sie eignet sich nicht zum Auscopiren. Dagegen vermögen die Entwickler ein Bild hervorzurufen, wenn man die Platte nur einen Bruchtheil einer Secunde belichtete, und direct überhaupt nichts von einem Bilde wahrzunehmen war. Bromsilber ist deshalb gewählt, weil es stärker lichtempfindlich ist als Chlorsilber.

Damit das Bromsilber sich im Zustande der äussersten Vertheilung in der Gelatine befinde — das ist nothwendig, damit die Schicht nicht körnig sei — verfährt man folgendermassen:

Gelatine wird in warmem Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von Bromkalium gesetzt. Fügt man hierzu

Silbernitratlösung, so bildet sich Bromsilber in der Gelatine:



Eins der vielen Recepte ist:

Harte Gelatine	10 g
Weiche Gelatine	55 g
Bromkalium	35 g
Silbernitrat	50 g

(Vgl. Dr. P. E. Liesegang's „Bromsilber-Gelatine“ p. 25).

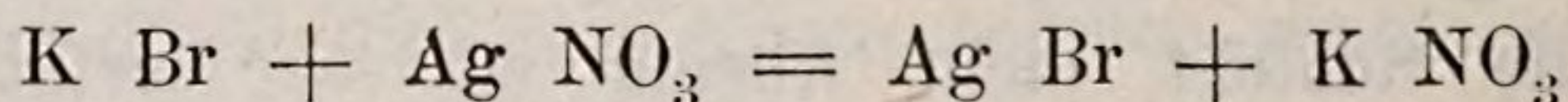
Das Bromsilber fällt nicht zu Boden, weil es von der Gelatine getragen wird. Es bildet damit eine Emulsion.

Giesst man diese milchige Flüssigkeit auf Glasplatten, so erstarrt sie nach kurzer Zeit und nach vollständigem Trocknen ist die Bromsilbergelatineplatte fertig.

Da diese Platten eine ungemein grosse Lichtempfindlichkeit besitzen, ist es nöthig, bei der Herstellung derselben in fast vollkommener Dunkelheit zu arbeiten. Zum Auftragen der Emulsion auf Glas hat man Maschinen construirt.

Damit das Präparat die genannte hohe Lichtempfindlichkeit annehme, ist noch folgendes zu beachten:

Es ist fast unmöglich, die Menge von Bromkalium und Silbernitrat so abzuwägen, dass kein unzersetztes Salz mehr in der Flüssigkeit bleibt. Damit der Process nach der Formel



verlaufe, müssten gleich viel Moleküle K Br und Ag NO₃ zusammengebracht werden. In der Praxis ist das nicht auszuführen, weil die Salze immer etwas verunreinigt sind.

Bleibt aber etwas Bromkalium oder etwas Silbernitrat überschüssig in der Emulsion, so beeinträchtigen diese die Empfindlichkeit und Haltbarkeit der Platte. Ferner entsteht als Nebenproduct salpetersaures Kali (KNO_3). Auch dies könnte schädlich wirken. Man muss also dafür sorgen, dass allein Bromsilber sich in der Emulsion befinde.

Die anderen Salze werden leicht auf folgende Weise fortgeschafft:

Die Emulsion wird abgekühlt. Wenn sie erstarrt ist, zerkleinert man sie und legt die Stücke in Wasser, welches dann mehrmals gewechselt wird. Alle löslichen Salze (KBr , AgNO_3 , KNO_3) werden so herausgewaschen, während das reine Bromsilber zurückbleibt, da es unlöslich im Wasser ist.

Die Emulsion wird dann noch einmal durch Erwärmung flüssig gemacht und auf die Glasplatten aufgegossen. —

Den Trockenplatten-Fabrikanten ist nun bekannt, dass die Lichtempfindlichkeit von zwei Bromsilber-Emulsionen sehr verschieden sein kann, wenn man sie scheinbar ganz genau gleich behandelt hatte: wenn man genau gleich viel Silbernitrat, Bromkalium, Gelatine und Wasser genommen und genau gleich lang gewaschen hatte. Ein scheinbar geringfügiger Umstand erwies sich als sehr wichtig hierfür. Es ist nicht gleichgültig, wie lange die Emulsion vor dem Giessen sich in flüssigem Zustande befand, und wie hoch ihre Temperatur während dieser Zeit war. Wie das kommt, müssen wir ausführlich schildern, weil einige andere Processe, welche wir später beschreiben wollen, dadurch verständlicher werden.

Lässt man eine Emulsion längere Zeit im geschmolzenen Zustande stehen, indem man sie stark erwärmt, so

wird sich nach einiger Zeit pulveriges Bromsilber zu Boden setzen. Schon ehe dies eintrat, konnte man beobachten, dass die Flüssigkeit immer milchiger wurde. Eine chemische Veränderung hat dabei nicht stattgefunden.

Zuerst war das Bromsilber in sehr starker Vertheilung in der Gelatine gewesen. Dann vereinigten sich die Moleküle zu immer grösseren Complexen. Die Emulsion wurde grobkörniger. Hätten wir Glasplatten zu verschiedenen Zeiten mit dieser „reifenden“ Emulsion übergossen, so hätte sich herausgestellt, dass diese immer lichtempfindlicher werden, je grobkörniger das Bromsilber ist.

Warum ein grösserer Molekülencomplex grössere Empfindlichkeit besitzt, als ein kleinerer, ist bisher noch nicht studirt worden. Wir werden erst später eine Erklärung hierfür zu geben versuchen.





Die Herstellung des Negativs.

Die Bromsilbergelatineplatten des Handels besitzen eine ungemein grosse Lichtempfindlichkeit. Bei guter Beleuchtung können bekanntlich springende Pferde, fahrende Eisenbahnzüge und anderes, was sich schnell bewegt, vollkommen scharf aufgenommen werden. (Momentphotographie).

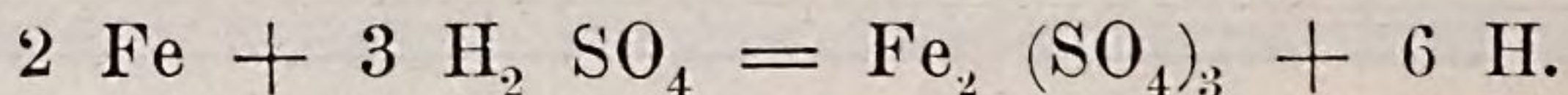
Auf der Platte ist nach so kurzer Belichtung mit dem Auge nicht die allergeringste Veränderung wahrzunehmen. Das Bild ist latent. Behandelt man sie jedoch in der Dunkelkammer mit der Eisenoxalatlösung, so entwickelt sich langsam ein kräftiges Negativ.

Das Wesen des unsichtbaren Bildes können wir erst später untersuchen. Hier seien zunächst die chemischen Vorgänge bei der Umwandlung in ein haltbares schwarzes Silberbild studirt:

Das oxalsaure Eisenoxydul stellt der Photograph gewöhnlich erst kurz vor dem Gebrauche durch Mischen der Lösungen von oxalsaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul her.

Das erstere Salz hat die Zusammensetzung $K_2 C_2 O_4$ und bildet farblose Crystalle, die in Wasser löslich sind. Der metallische Bestandtheil desselben, das Kalium, ist dem Natrium (im Kochsalz) sehr ähnlich. Die Oxalsäure, $H_2 C_2 O_4$, ist eine „organische“ Säure, d. h. sie enthält Kohlenstoff.

Metallisches Eisen löst sich in Schwefelsäure, $\text{H}_2 \text{SO}_4$, leicht auf. Es geht damit eine Verbindung ein:



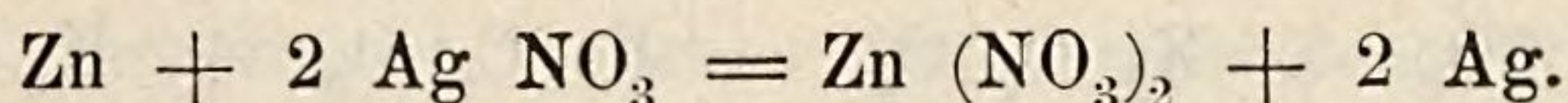
Zwei Atome Eisen verdrängen also aus drei Molekülen Schwefelsäure den Wasserstoff und nehmen dessen Stelle ein. Es entsteht ein Molekül schwefelsaures Eisenoxyd. Dies ist nicht das zum Entwickeln verwendete Salz. Es enthält zu viel Säure.

Wie die meisten andern Metalle, welche verschiedene Werthigkeit besitzen — vgl. die Tabelle der Atomgewichte, Seite 6 — vermag das Eisen sich auch mit einer geringeren Menge Säure zu verbinden. Es vermag ein „Oxydulsalz“ zu bilden. Vergleichen wir die Formel derjenigen Verbindung des Eisens mit Schwefelsäure, in welcher es als zweiwerthiges Element auftritt: das schwefelsaure Eisenoxydul, Fe SO_4 , mit derjenigen des schwefelsauren Eisenoxyds, $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$, so sehen wir, dass das erstere verhältnissmässig viel mehr Eisen enthält, als das letztere.

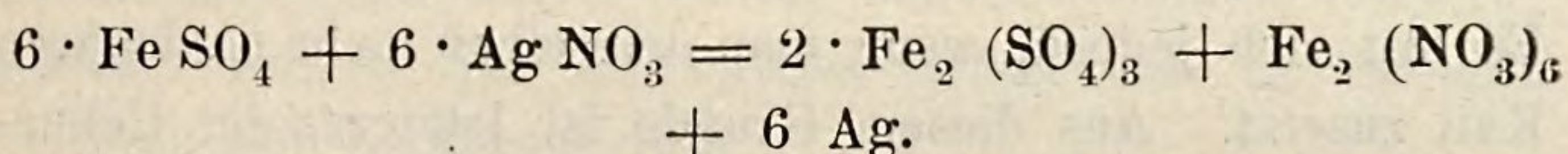
In dem Oxydulsalze ist das Metall (Fe) nicht so vollständig gebunden, wie im Oxydsalze. Wie bekannt, rostet das Eisen an der Luft, d. h. es verbindet sich mit dem Sauerstoff derselben zu einem Oxyde. Diese Neigung, sich mit Sauerstoff oder Säuren zu verbinden, hat nun auch dasjenige Eisen, welches im schwefelsauren Eisenoxydul gewissermassen überschüssig ist. Es möchte z. B. die Hälfte SO_4 mehr aufnehmen und damit schwefelsaures Eisenoxyd bilden.

Früher haben wir geschildert, wie das metallische Zink den Sauerstoff resp. eine Säure, welche es zur Sättigung

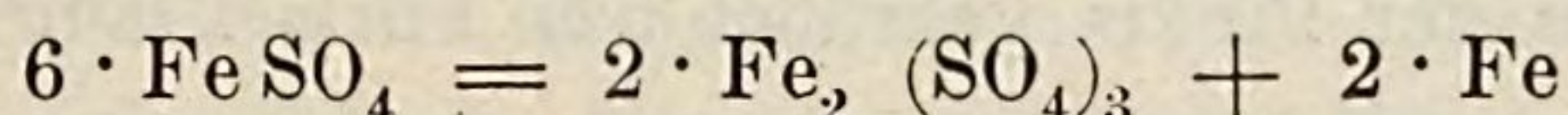
bedarf, aus einem Salze herauszunehmen vermag. Legten wir metallisches Zink in eine Lösung von salpetersaurem Silber, so verband sich



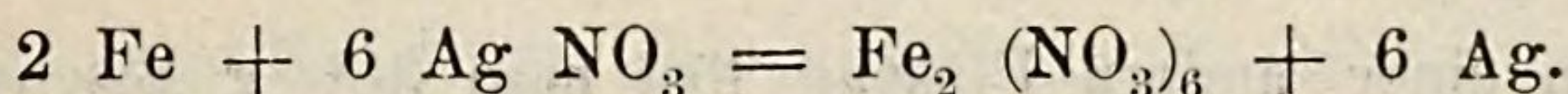
Genau ebenso wirkt jene Menge Eisen im schwefelsauren Eisenoxydul, welche nicht mit SO_4 gesättigt ist:



Am leichtesten können wir uns dies dadurch klar machen, dass wir annehmen, aus den 6 Molekülen Fe SO_4 wären 2 Atome Eisen frei geworden*)



während die vier andern Atome zu schwefelsaurem Eisenoxyd zusammentreten. Letzteres spielt bei der weiteren Reaction keine Rolle, wir können es also aus der Formel weg lassen:



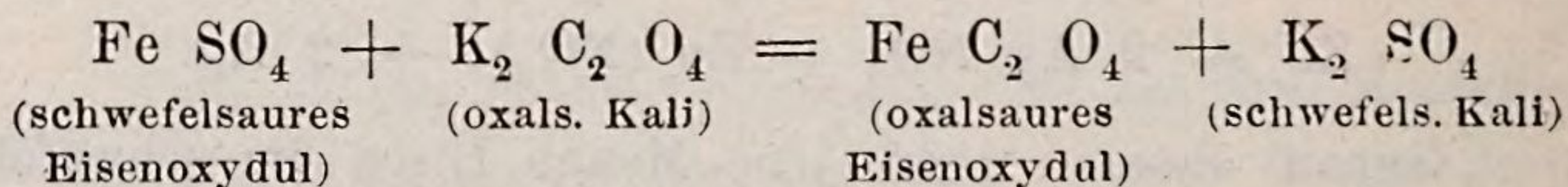
Das Eisen verbindet sich also genau wie das Zink mit dem NO_3 des Ag NO_3 zu salpetersaurem Eisenoxyd und das Silber setzt sich als Metall zu Boden.

Das schwefelsaure Eisenoxydul ist demnach ein Reduktionsmittel wie das metallische Zink und das metallische Eisen.

Aus reinem Chlor- und Bromsilber vermag dieses Salz jedoch nicht das Silber frei zu machen, weil das Silber Cl und Br fester hält, als NO_3 .

*) Vgl. die modernen Dissociationstheorien der Lösungen, welche auch in unserm „System der Entwickler“ verwerthet wurden.

Das bei der Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul (auch „Eisenvitriol“ genannt) und oxalsaurem Kali entstehende oxalsaure Eisenoxydul:



ist ein hellgelbes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Es löst sich jedoch, wenn man demselben mehr oxalsaures Kali zusetzt. Aus diesem Grunde ist letzteres im Ueberschuss zu gebrauchen, d. h. es ist mehr zuzusetzen, als zur vollständigen Umsetzung des Eisenvitriols in oxalsaures Eisenoxydul gerade nöthig ist.

Die in der Praxis gebräuchliche Formel lautet deshalb:

300 g oxalsaures Kali werden gelöst in 1 Liter Wasser. (Da das Wasser fast nie ganz rein ist, sondern Kalksalze gelöst enthält, entsteht eine Trübung von unlöslichem oxalsaurem Kalk, welcher abfiltrirt werden muss). Diese Lösung ist unbegrenzt haltbar.

In einer andern Flasche löst man 300 g Eisenvitriol in 1 Liter Wasser. Diese Flüssigkeit muss in einer gut verkorkten Flasche aufbewahrt werden, weil sie begierig Sauerstoff aus der Luft anziehen und verderben würde.

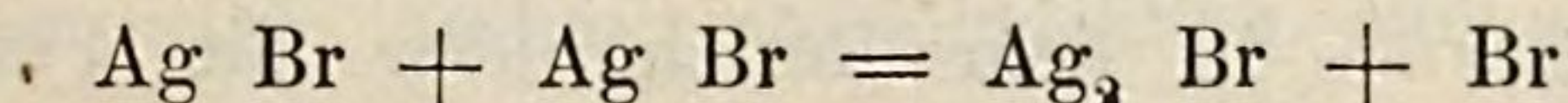
Aus demselben Grunde giesst man erst kurz vor dem Gebrauche des Entwicklers 100 ccm der Eisenvitriollösung in 300 ccm der Lösung von oxalsaurem Kali. Die Mischung bleibt klar und wird orangeroth.

Das oxalsaure Eisenoxydul ist ein stärkeres Reducationsmittel als dasselbe schwefelsaure Salz. Es vermag aus belichtetem Chlor- oder Bromsilber das Metall frei zu machen, während Eisenvitriol das nicht kann. Unbe-

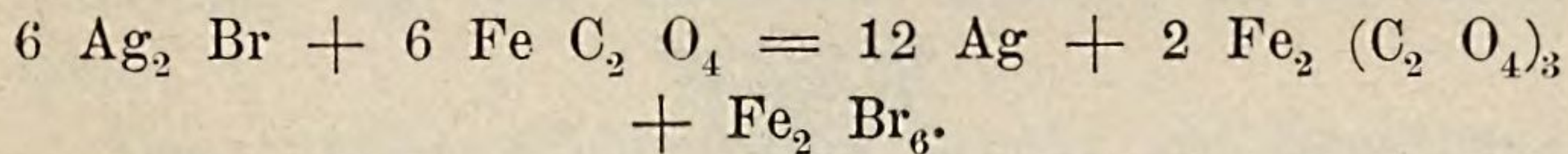
lichtetes Chlor- oder Bromsilber wird von dem Eisenoxalatentwickler nicht angegriffen.

Das Experiment, welches die verschiedene Reaction dieser belichteten und unbelichteten Silbersalze zeigt, hat jeder schon angestellt, welcher eine photographische Aufnahme entwickelt hat: die in der Camera belichtete Trockenplatte wird in den Entwickler gelegt und es entsteht langsam ein schwarzes Bild.

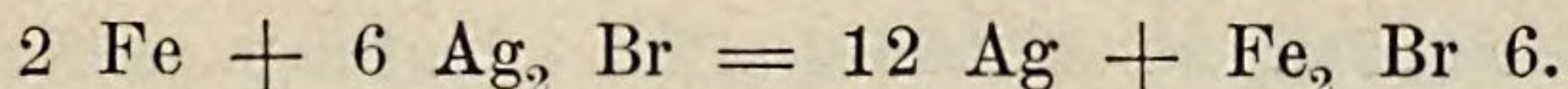
Der Hauptvorgang bei dieser Entwicklung wird der sein, dass das belichtete Bromsilber sein Brom an den Entwickler abgibt. Es bleibt dann an diesen Stellen metallisches Silber in der Schicht zurück. Weshalb das Brom abgegeben wird, können wir erst später erklären, wenn wir die Natur des latenten Bildes untersucht haben. Nehmen wir vorläufig an, dass bei der Belichtung aus je zwei Molekülen Bromsilber ein Atom Brom bei der Belichtung frei wurde, dass also



Silberbromür ($\text{Ag}_2 \text{ Br}$) entstände, so können wir für den Entwicklungsprocess (wie gesagt: vorläufig) die Formel aufstellen:



Vereinfacht lautet diese Formel, wenn wir uns im oxalsauren Eisenoxydul ebenso wie im schwefelsauren Eisenoxydul überschüssiges Eisen denken, folgendermassen:



Neben dem metallischem Silber entsteht also Bromeisen.

Das Negativ besteht aus schwarzem metallischem Silber und unverändertem Bromsilber. Wir dürfen es in diesem

Zustand nur beim rothen Licht des Dunkelzimmers betrachten, weil sich im Tageslicht das Bromsilber zersetzen würde. Das Negativ würde verderben.

Um das zu verhindern, wird das Bromsilber aus der Schicht fortgeschafft. Hierdurch wird das Bild haltbar gemacht: „fixirt“. Der Photograph legt das entwickelte Bild in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welche das Bromsilber auflöst, dagegen das metallische Silber nicht angreift. Die Schicht, welche vorher in Folge des Gehaltes an festem Bromsilber milchig aussah, wird jetzt an den unbelichteten Stellen glasklar. Es bleibt reines metallisches Silber übrig: das Negativ ist fertig. —

Unterschwefligsaures Natron, welches wegen dieser Verwendung auch kurz „Fixirnatron“ genannt wird, bildet grosse farblose Crystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Es wird als Nebenproduct bei der Herstellung von Soda gewonnen und hat die Formel $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$. Wir kommen darauf später — in dem Bericht über die Fixirmittel — noch einmal zurück.





Der Silberdruck.

Setzt man reines Chlorsilber dem Lichte längere Zeit aus, so färbt es sich dunkel. Die Zersetzung, welche das Licht allein bewirkt, kann aber nicht so gross werden, wie diejenige, welche man durch Entwicklung erzielt. Auch das sehr lange belichtete Chlorsilber ist deshalb immer weniger intensiv gefärbt als das kurz belichtete und durch oxalsaures Eisenoxydul reducirte.

Eine Mischung von Chlorsilber und salpetersaurem Silber wird ganz erheblich intensiver schwarz. Diese Mischung wird deshalb hauptsächlich zum „Auscopir-Process“ verwendet.

(Reines Bromsilber oder eine Mischung desselben mit Silbernitrat nehmen bei der durch Licht allein bewirkten Zersetzung eine viel schwächere Färbung an als Chlorsilber).

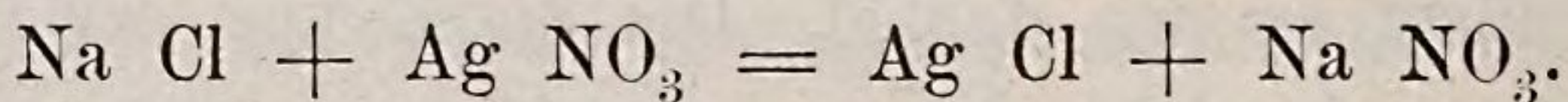
Das Auscopirverfahren wird benutzt zur Herstellung von positiven Bildern nach dem in der Camera erzeugten Negativ:

Papier wird mit einer Mischung von Chlorsilber und Silbernitrat getränkt, und, nachdem es getrocknet ist, unter dem Negativ so lange belichtet, bis das Bild sehr kräftig sichtbar ist. Es entsteht natürlich ein Positiv, d. h. ein solches Bild, in welchem Licht und Schatten

richtig durch Hell und Dunkel wiedergegeben ist. Eine Entwicklung ist dann nicht mehr nöthig. —

Das lichtempfindliche Papier kann man sich folgendermassen selber herstellen:

Sehr reines Papier wird mit einer Lösung von 2 g Chlornatrium in 100 ccm Wasser getränkt und dann getrocknet. Darauf lässt man es auf einer 10⁰/₀igen Lösung von salpetersaurem Silber schwimmen. In der Schicht bildet sich dann durch Doppelzersetzung Chlorsilber:



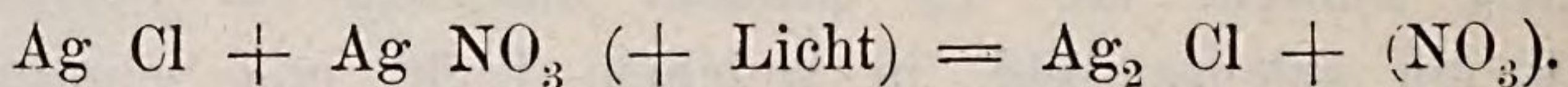
Dasselbe haftet auf der Papierfaser ungemein fest.

Auf dem Silberbade muss man das Papier so lange schwimmen lassen, dass überschüssiges Silbernitrat in dasselbe gelangt, also mehr als zur Umsetzung des vorhandenen Chlornatriums in Chlorsilber nöthig ist.

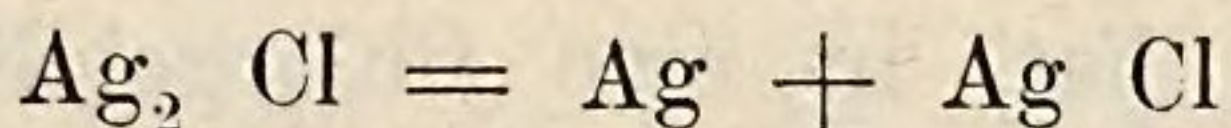
Das hierauf copirte Bild ist natürlich ebenso wenig haltbar, wie das entwickelte Negativ. Es muss wie dieses fixirt werden. Man verwendet dazu ebenfalls eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

Der vorher dunkel rothbraune Abdruck wird hierbei hellgelb. Die Intensität der Färbung nimmt erheblich ab.

Bei der entwickelten Platte war das nicht der Fall. Aber es ist zu berücksichtigen, dass in beiden Präparaten das Silber in ganz verschiedener Form vorhanden war. Das Licht allein vermag nur ein chlorärmeres Product aus Chlorsilber zu erzeugen, kein wirklich metallisches Silber. Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber mag der Process so vor sich gehen:



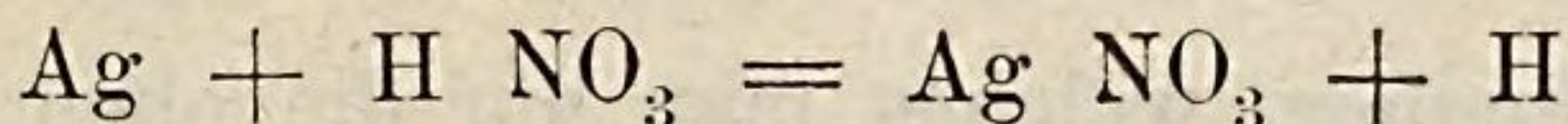
Es entstünde also $\text{Ag}_2 \text{Cl}$ (Silberchlorür). Dies wird durch das unterschwefligsaure Natron zerlegt:



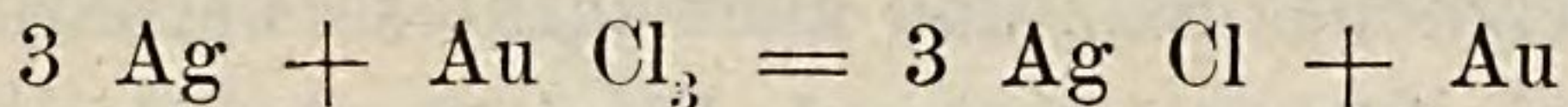
in Chlorsilber und metallisches Silber. Ersteres löst sich. Es bleibt also nur die Hälfte des Silbers im fixirten Bilde zurück. Im entwickelten Bilde bleibt dagegen der ganze Gehalt an Silber, weil dies schon vor dem Fixiren im metallischen Zustand war.

Da der allein mit unterschwefligsaurem Natron behandelte Abdruck keine genügende Kraft haben würde, und auch die Färbung keine angenehme wäre, wird das Bild „getont“: Man ersetzt das Silber zum Theil durch metallisches Gold, welches eine grössere Deckkraft besitzt.

Das hierzu benutzte Chlorgold ist ein in Wasser mit gelber Farbe lösliches Salz von der Zusammensetzung Au Cl_3 . Dasselbe vermag unter gewissen Umständen das Silber ebenso anzugreifen, wie die Salpetersäure. Während bei dem letzteren Process:



der Wasserstoff als Gas entweicht, fällt bei der Behandlung des Silbers mit Chlorgold:



das Gold metallisch aus. Ausserdem löst sich das Silber nicht, sondern es bleibt als festes Chlorsilber zurück.

Aehnlich ist das Verhalten des Chlorgolds zum Silberchlorür, wie es im auscopirten Abdruck vorkommt. Die physikalischen Processe, welche hierauf modificirend einwirken, können wir erst in einem späteren Abschnitt — über das Tönen — besprechen.

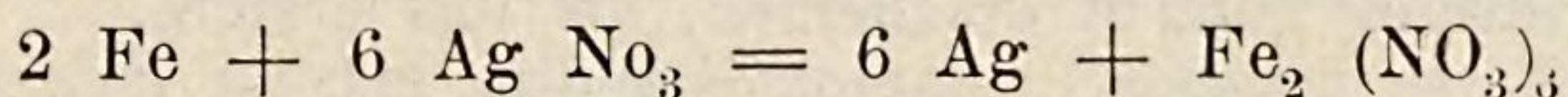
Bringt man also einen auscopirten Chlorsilberdruck, nachdem man das lösliche Silbernitrat durch Waschen daraus entfernt hat, in eine Chlorgoldlösung, so muss allmählig ein Ersatz des reducirten Silbers durch metallisches Gold stattfinden. Die vorher belichteten Stellen bestehen jetzt nicht mehr aus Silberchlorür, sondern sie sind, wenigstens zum Theil, aus Gold gebildet, welches die Farbe des Bildes wesentlich verändert hat. Das unbelichtete Chlorsilber geht dagegen mit Chlorgold keine Reaction ein. Das lösliche salpetersaure Silber musste vor dem Tönen durch mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernt werden, weil es sonst das Goldsalz unter Bildung von Chlorsilber zersetzt hätte.

Bei der späteren Behandlung des Abdrucks mit unterschwefligsaurem Natron bleiben die vergoldeten Theile unverändert. Das fertig fixirte Bild besteht aus metallischem Silber und Gold.

Das Rohpapier, welches man auf die oben angegebene Weise lichtempfindlich gemacht (sensibilisirt) hat, musste sehr rein sein. Das salpetersaure Silber ist nämlich ein leicht zersetzliches Salz und auch farblose Verunreinigungen des Papiers können dadurch Flecken auf dem Bilde erzeugen, dass sie Silber aus diesem Salze ausscheiden oder damit stark gefärbte Verbindungen eingehen. Die vollkommene Weisse des ungesilberten Papiers ist danach also noch kein Beweis für dessen photographische Reinheit.

Besonders störend wirken die unsichtbar kleinen Theilchen von metallischem Eisen, welche in jedem Papier zu finden sind, welches nicht speciell für photographische

Zwecke hergestellt wurde. Das Silbernitrat wird von diesen reducirt



und bildet kleine, intensiv schwarze Flecke. Wie man aus der Formel ersieht, lagern sich sechs Atome Silber dort ab, wo vorher nur zwei Atome Eisen sich befanden. Wir haben hier einen Process vor uns, der ganz analog der eben beschriebenen Substitution des Silbers durch Gold ist: dem Tönen der Silberbilder. — Die Vorsichtsmassregeln zur Verhütung solcher „Eisenflecke“ gehen so weit, dass in den Fabriken photographischer Rohpapiere kein Eisen verwendet werden darf und dass kein Arbeiter mit eisernen Nägeln unter den Schuhen die betreffenden Räume betreten darf.

Nur in seltenen Fällen wird das blosse Papier als Bildträger benutzt. Das Bild sinkt zu tief in dasselbe ein, d. h. die Schatten sind in der Aufsicht nicht kräftig genug; das Bild ist nur in der Durchsicht genügend contrastreich.

Die Ursache ist folgende: Wenn man das mit Chlornatrium getränkte (gesalzene) Papier auf der Silbernitratlösung schwimmen lässt, bildet sich das Chlorsilber nicht allein auf der Oberfläche, sondern auch im Innern des Papiers. Die Färbung des letzteren durch das Licht kann nun lange nicht so stark für die Aufsicht zur Geltung kommen, wie das an der Oberfläche liegende. Das dazwischen liegende weisse Papier schwächt die Wirkung ab. Bedecken wir einen tiefschwarzen Kupferstich mit einer mattirten Glasscheibe, so erscheint er flau. Gerade so ist es auch hier. Tropfen wir dieselbe Menge einer

Farbstofflösung das eine Mal auf Fliesspapier, das andere Mal auf stark geleimtes Schreibpapier, so wird letzteres viel kräftiger gefärbt erscheinen, als das erstere.

Man muss also versuchen, das Chlorsilber so viel wie möglich an der Oberfläche des Papiers zu halten. Und dies wird auf verschiedene Weise erreicht.

Die später zu sensibilisirende Seite des Papiers wird mit einer dünnen Schicht Eiweiss überzogen.

(Das Eiweiss oder Albumin wird aus Hühnereiweiss gewonnen, indem man dies mit Wasser zu einer schneeartigen Masse schlägt, und, nachdem es sich wieder abgesetzt hat, filtrirt. Es ist ein organischer Körper von sehr complicirter Zusammensetzung. Ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält er Stickstoff und etwas Schwefel.

Eine charakteristische Eigenschaft des Albumins muss Jedem bekannt sein: Erwärmt man es kurze Zeit auf 60 oder 70°, so wird es fest. (Gekochtes Ei im Gegensatz zum rohen). Es ist in eine andere Modification übergegangen. In diesem Zustande ist es unlöslich in Wasser. Diese Coagulirung, d. h. das Unlöslichwerden, kann auch durch die Lösungen gewisser Metallsalze bewirkt werden. So bildet Silbernitrat mit dem frischen Eiweiss einen weissen flockigen Niederschlag, indem beide Körper eine Verbindung: das Silberalbuminat geben).

Das Albuminpapier wird dadurch hergestellt, dass man einen Bogen photographisches Rohpapier auf Eiweiss schwimmen lässt. Letzterem ist das Chlornatrium gleich zugesetzt, damit man die Arbeit des Salzens spare. So weit wird das Papier fabrikmässig hergestellt.

Vom Photographen wird dasselbe genau wie das zuerst beschriebene Copirpapier lichtempfindlich gemacht, indem er dasselbe auf einer 10⁰/₀igen Lösung von salpetersaurem Silber schwimmen lässt. Ausser dem Chlorsilber bildet sich hierbei Silberalbuminat. Letzteres ist ziemlich lichtempfindlich und trägt deshalb zur Bilderzeugung direct bei. Die Bildung dieses Salzes verhindert ferner, dass sich die Eiweisschicht in der Flüssigkeit auflöse. Der hohe Glanz, welchen das Albumin dem Papier ertheilt, lässt die Details des Bildes sehr gut hervortreten.

Das Papier wird erst kurze Zeit vor dem Copiren gesilbert, weil es sich nicht lange hält. Die Verbindung, welche das überschüssige Silbernitrat mit der organischen Substanz bildet, nimmt aus der Luft allmählig Sauerstoff auf: sie oxydirt sich. Hierbei entstehen gelb bis braun gefärbte Producte.

Das Vergilben des gesilberten Papiers kann man dadurch verzögern, dass man dem Silberbad etwas Säure, z. B. Citronensäure zusetzt. Aber man opfert damit einen Theil der Lichtempfindlichkeit. —

In neuerer Zeit sind einige Sorten von fertigen Copirpapieren in den Handel gekommen, bei welchen die lichtempfindliche Masse als Emulsion auf das Papier aufgetragen ist: genau wie die Trockenplatten mit Bromsilbergelatine überzogen werden. Da der Photograph sich mit der Herstellung solcher Papiere gewöhnlich ebenso wenig befasst, wie mit der Herstellung der Trockenplatten, gehen wir nur oberflächlich darauf ein.

Statt des Bromkaliums wird ein Chlorsalz mit der Gelatinelösung gemischt und dann Silbernitratlösung in grossem Ueberschuss zugesetzt. Das mit dieser Emulsion

überzogene Papier ist unter dem Namen „Aristo-Papier“ im Handel. Es wird genau wie Eiweisspapier behandelt, zeichnet sich aber vor diesem durch seine grosse Haltbarkeit, hohen Glanz u. A. aus.

„Celloïdinpapier“ ist ein auscopirendes Chlorsilberpapier, bei welchem die Emulsion nicht mit Gelatine, sondern mit Collodion hergestellt wurde. Collodion oder die reinere Form desselben: das Celloïdin, besteht aus einer Lösung von Schiessbaumwolle in einer Mischung von Alkohol und Aether. Wir müssen davon später noch einmal sprechen.





Entwickler für Bromsilber-Bilder.

Es ist nicht das oxalsaure Eisenoxydul allein, welches die kurz belichtete Bromsilbergelatineplatte zu entwickeln vermag. Man benutzt vielmehr in der Praxis noch eine ganze Reihe von Substanzen, welche mit dem belichteten Bromsilber andere Reactionen geben, als mit dem unbelichteten: Hydroxylamin, Hydrochinon, Pyrogall, Paramidophenol und viele andere.

Alle diese Verbindungen nehmen aus der Luft stark Sauerstoff auf, sie vermögen ferner sowohl diesen, wie das analoge Chlor und Brom aus vielen Metallverbindungen wegzunehmen, indem sie sich selber damit verbinden: sie sind also Reductionsmittel. So entziehen sie das Brom auch dem belichteten Bromsilber, indem sie metallisches Silber zurücklassen. Unbelichtetes Bromsilber greifen sie nicht an.

Vor Kurzem ist gefunden worden, dass sie alle nahe verwandt sind, d. h. in ihrer Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit aufweisen. Lumière und gleichzeitig Andresen haben ein System dieser Klasse der Entwickler aufgestellt. Besitzt ein Körper bestimmte Zusammensetzung, besteht er also aus bestimmten Elementen, und haben sich die Atome dieser Elemente in einer bestimmten Weise zusammen-

gelagert, so kann man annehmen, dass die Verbindung ein Bromsilberbild zu entwickeln vermag. Man kann dies mit grosser Gewissheit selbst dann von dem Körper behaupten, wenn dieser noch gar nicht hergestellt worden war: wenn noch kein Mensch damit gearbeitet hat.

Es kommt dabei also nicht allein darauf an, dass sich die richtigen Elemente in der richtigen Menge zusammengefunden haben, sondern die Atome müssen sich auch in der richtigen Reihenfolge neben einander gelagert haben. Schon früher haben wir darauf hingewiesen, dass selbst ein Element, das immer aus der gleichen Art von Atomen besteht, doch in dem einen Fall ganz andere Eigenschaften haben kann, als in dem andern. Steinkohle, Graphit und Diamant bestehen allein aus Kohlenstoff. Sie sind also Elemente. Und trotzdem zeigen sie so verschiedene Eigenschaften, dass man sie als verschiedene Elemente ansehen möchte. Je mehr Atome (besonders wenn es verschiedene Elemente sind), sich in einem Molekül zusammengelagert haben, desto mehr allotrope — oder vielmehr „isomere“, was nahezu dasselbe bedeutet — Formen können von der betreffenden Verbindung existieren.

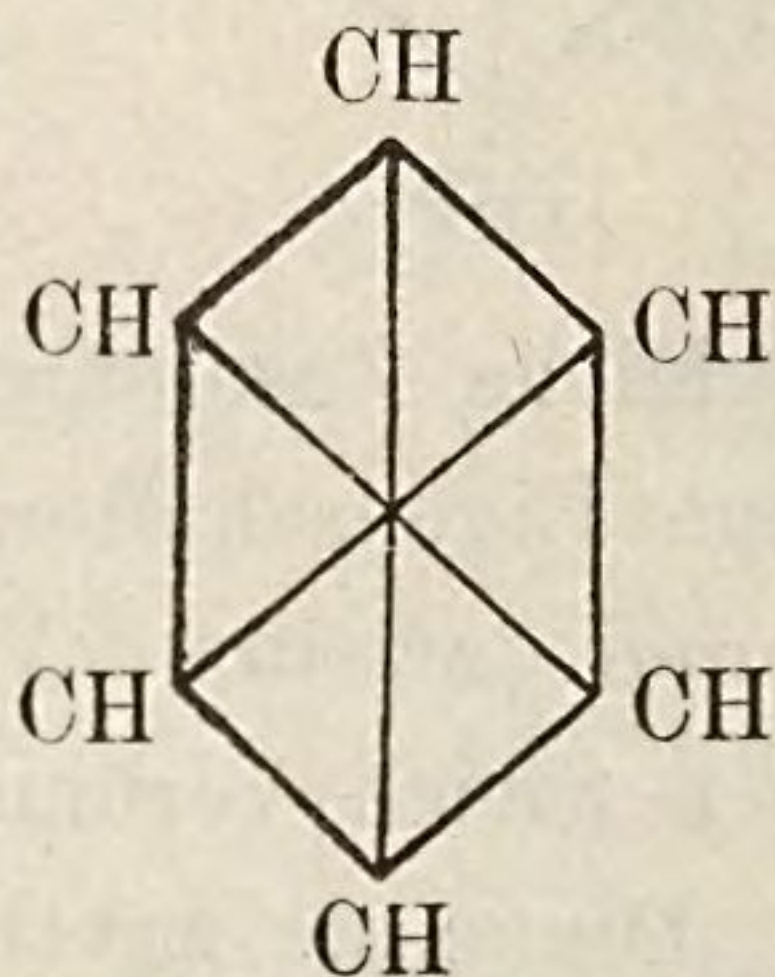
Ein Beispiel wird dies zeigen. — Wir wählen dazu, um keinen grossen Umweg machen zu müssen, direct die Formeln des Bromsilberentwicklers.

Es existirt eine Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, von welcher man nachweisen konnte, dass in jedem Molekül sechs Atome Kohlenstoff und sechs Atome Wasserstoff enthalten sind: das Benzol. Es besitzt demnach die Formel C_6H_6 . Diese Verbindung kann man sich zerlegt denken in 6 kleinere Verbindungen CH . Diese können

nun nicht etwa folgendermaassen im Molekül räumlich vertheilt sein:



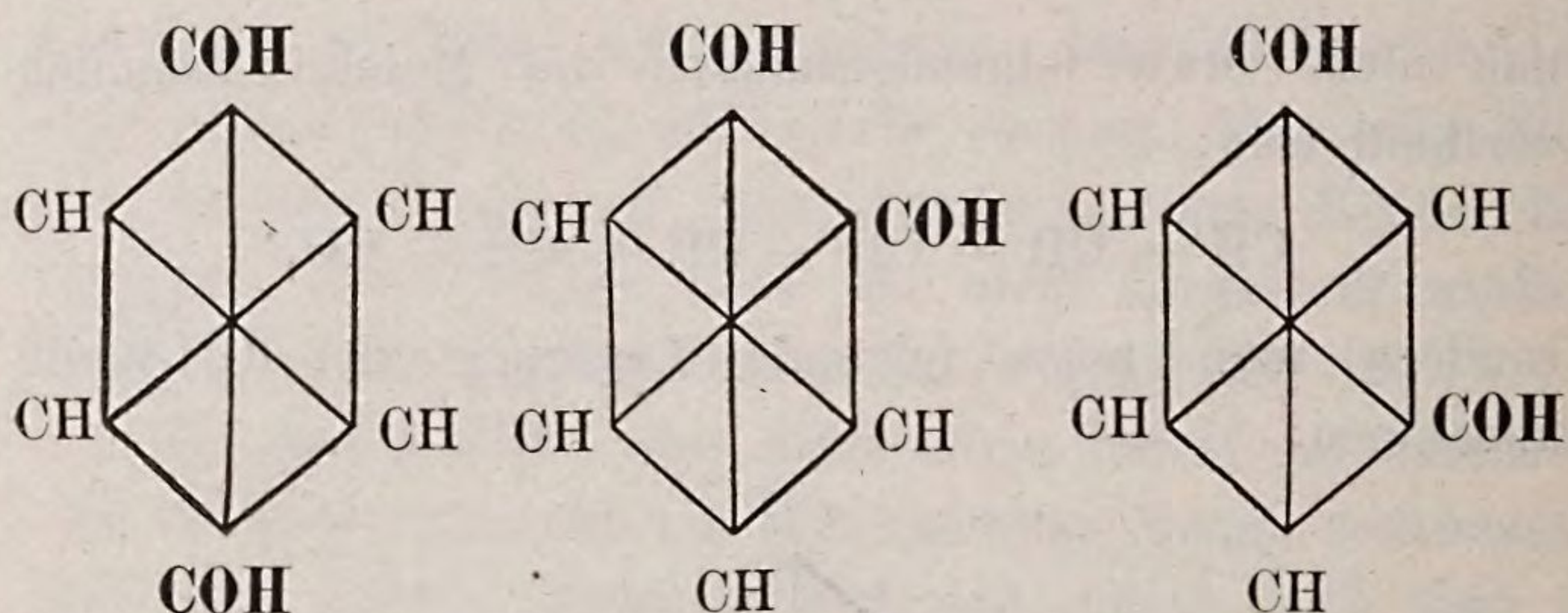
sondern man muss folgende Lagerung der CH-theile annehmen:



Die verbindenden Striche in dieser Formel bedeuten gewissermassen je einen Arm, mit welchem das eine CH-theilchen die andern festhält. Je ein CH ist also mit drei andern CH direct verbunden. Diejenige Klasse von Kohlenstoffverbindungen, deren Moleküle diese eigenthümliche Gruppierung der Atome besitzt, hat man die „aromatische“ genannt.

Das Benzol kann keine isomeren Formen bilden, denn die einzelnen CH-theile können ihre Stelle beliebig wechseln, ohne dass eine Veränderung im Molekül eintritt. Setzt man aber an Stelle von zwei dieser CH-theile andere Atomgruppen, so muss dieser Fall eintreten.

Solche Veränderungen sind nun gelungen. Fügen wir z. B. zu zwei CH-theilen je ein Atom Sauerstoff, so können sich diese „oxydirten“ Atomgruppen an verschiedenen Orten im Molekül befinden: es sind drei isomere Verbindungen möglich:



Alle drei haben die gleiche Zusammensetzung und zeigen doch ganz verschiedene Eigenschaften.

In der ersten und zweiten Verbindung sind die COH-theile durch einen Strich verbunden. Aber in etwas verschiedener Weise. Die erste Art der Gruppierung nennt man die Para-Stellung (in der Formel durch ein p- ausgedrückt), die zweite Art die Ortho-Stellung (o-) und die dritte, in welcher nur eine indirecte Verbindung der COH-theile besteht, die Meta-Stellung (m-).

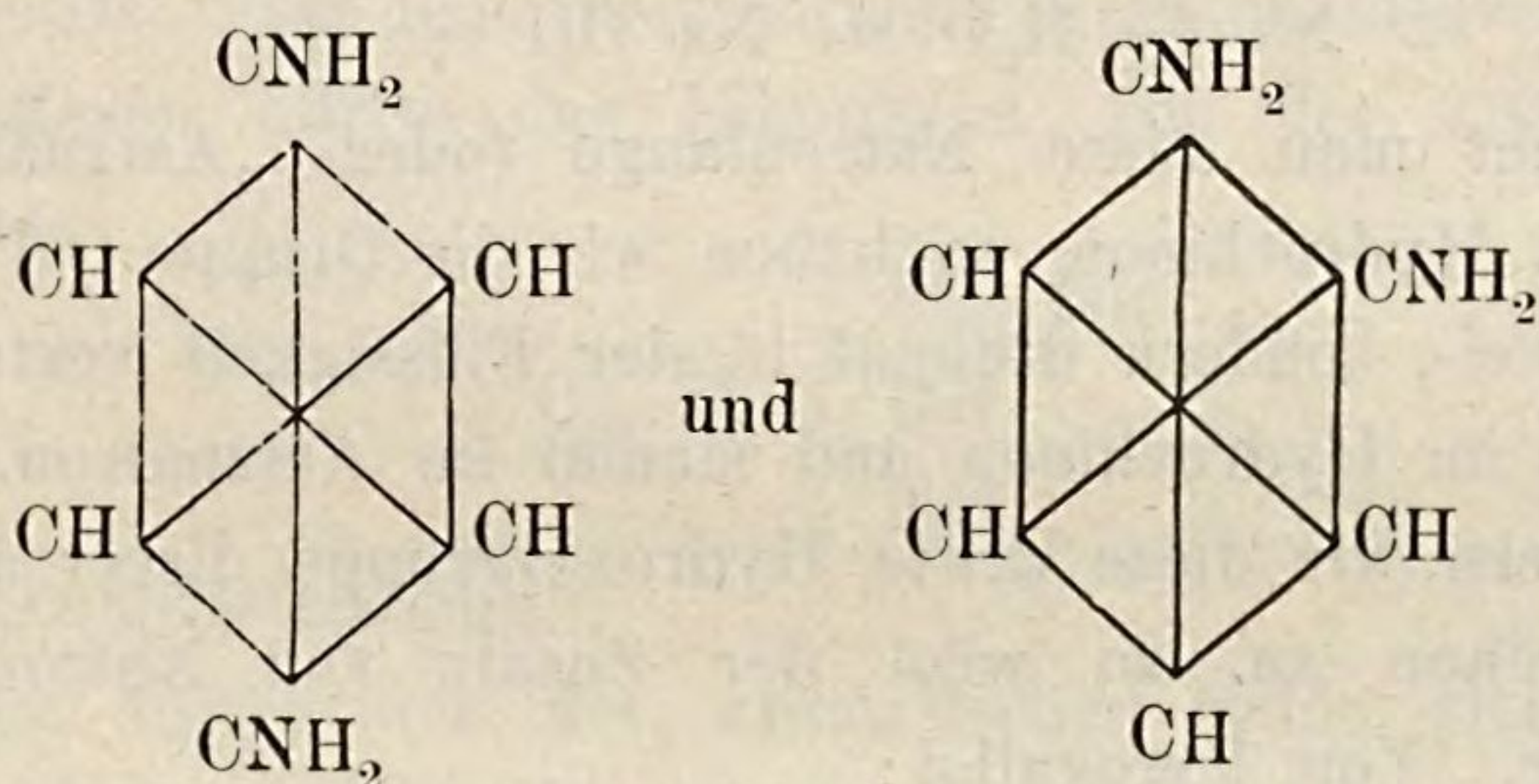
Alle drei Körper kennt man. Der erste, also p- $C_6H_4(OH)_2$, ist das Hydrochinon. o- $C_6H_4(OH)_2$ ist Brenzkatechin, und m- $C_6H_4(OH)_2$ das Resorcin. Hydrochinon und Brenzkatechin sind Entwickler für Bromsilberbilder. Resorcin dagegen nicht.

Damit ein aromatischer Körper Entwickler sei, ist es nöthig, dass er wenigstens zwei OH-, d. i. Hydroxylgruppen enthalte. Benzol entwickelt nicht, auch das Phenol nicht, welches nur eine Hydroxylgruppe enthält. (Aus der Reihe der nicht aromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, in welchen die Atome also nicht ringförmig gruppirt sind, hat man bisher keine Entwickler erhalten).

Die Hydroxylgruppe ist nicht die einzige, welche das Benzol zum Entwickler macht, wenn sie in p- oder o Stel-

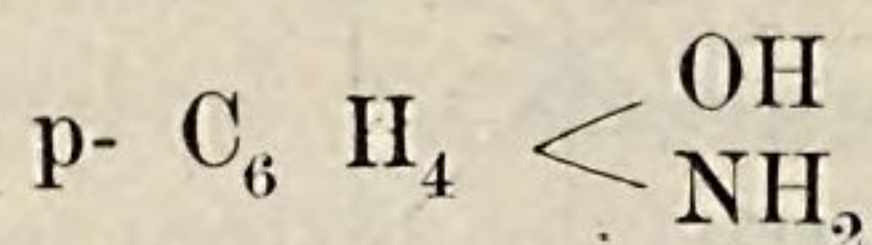
lung tritt. Die Amidogruppe NH_2 vermag dasselbe zu leisten. Bezüglich der Gruppierung gilt hier dasselbe Gesetz.

Para-Phenylendiamin und Orthophenylendiamin

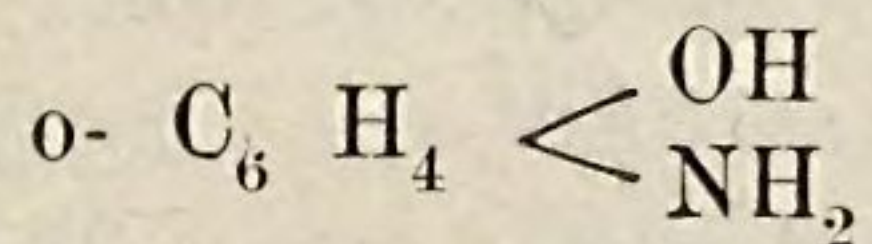


sind Entwickler.

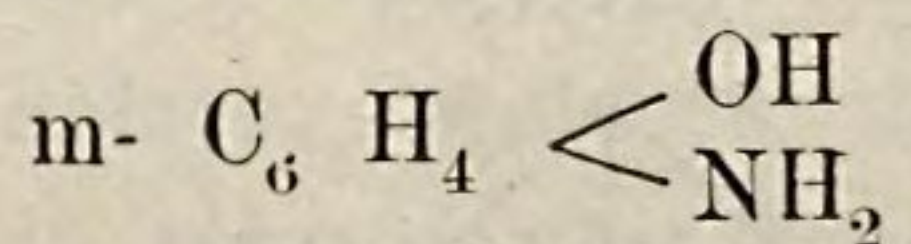
Ferner kann derselbe Benzolkern eine Hydroxyl- und eine Amidogruppe enthalten: Para-Amidophenol:



und Ortho-Amidophenol:



sind Entwickler. Meta-Amidophenol:

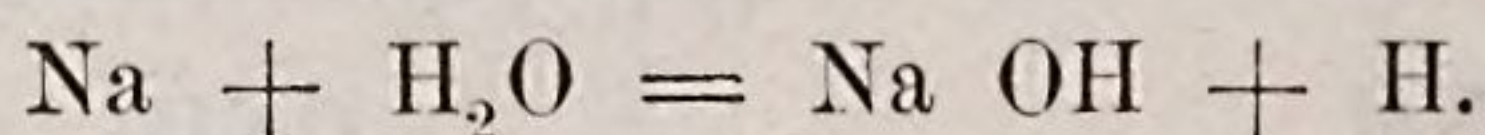


dagegen nicht.

Für Hydrochinon, Brenzkatechin, p- und o- Amidophenol ist charakteristisch, dass sie nicht allein das latente Bromsilberbild hervorzurufen vermögen. Es ist hier der Zusatz eines zweiten Körpers nöthig, dessen Wirkungsweise folgende ist:

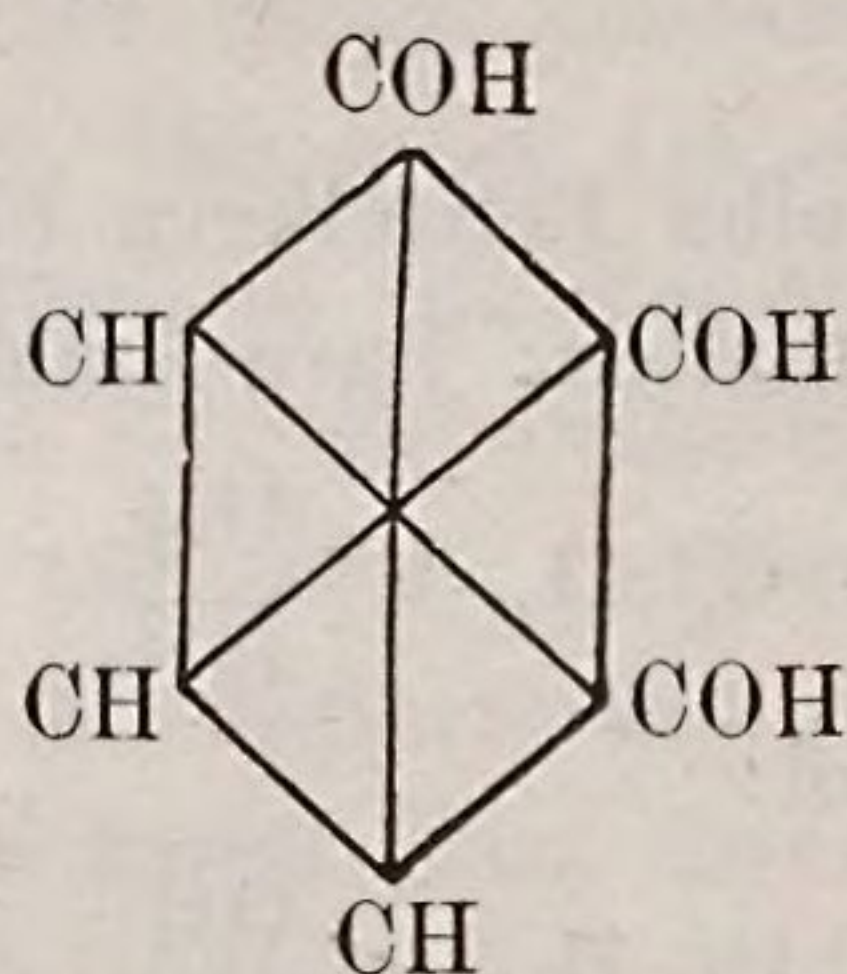
Die Metalle bilden mit der Hydroxylgruppe Verbindungen, welche man als Laugen bezeichnet. So bildet das Natrium damit Natronlauge.

Wirft man ein Stück metallisches Natrium in Wasser, so verdrängt es aus je einem Molekül desselben ein Atom Wasserstoff und nimmt dessen Stelle ein:

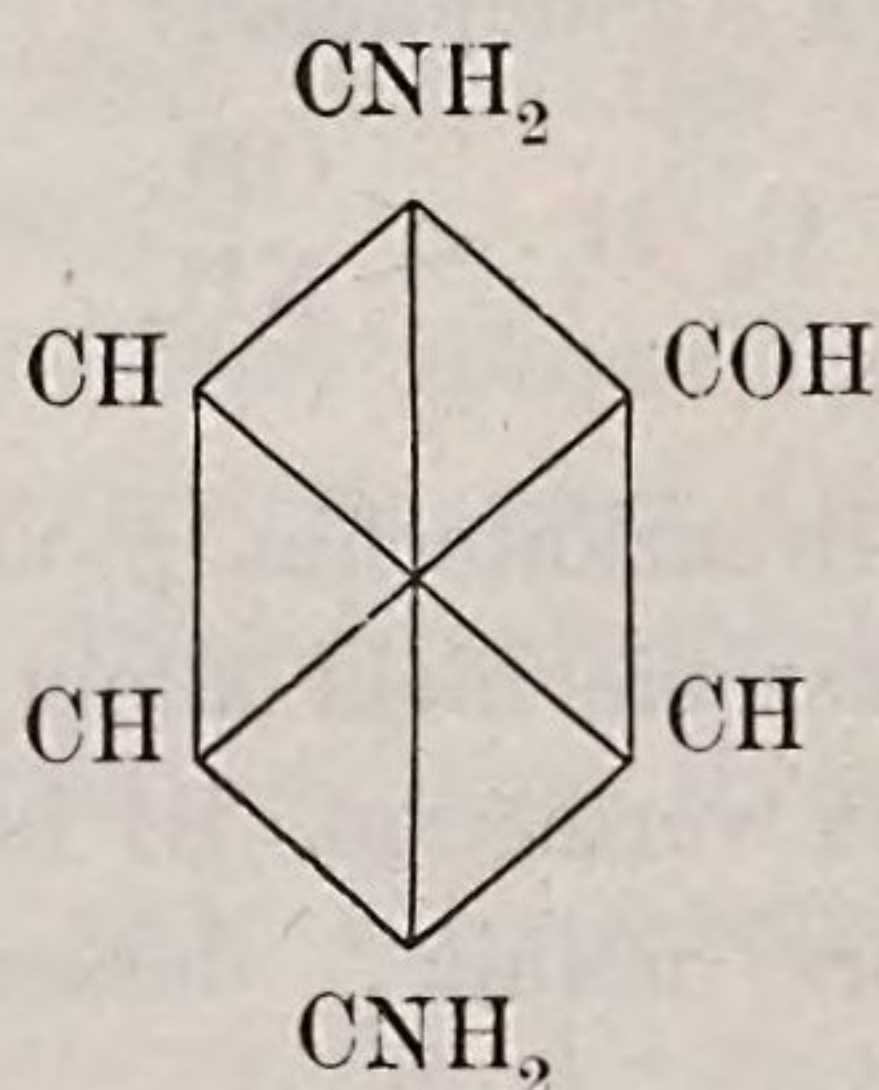


Mischt man diese Natronlauge (oder „Aetznatron“) mit dem Hydrochinon, so haben wir die Gruppe OH nicht mehr zwei-, sondern dreimal in der Flüssigkeit vertreten: zweimal im Hydrochinon und einmal im Aetznatron.

Lagern wir diese dritte Hydroxylgruppe direct an das Hydrochinon an, so wird der Zusatz von Natronlauge unnöthig. Von Pyrogallol:

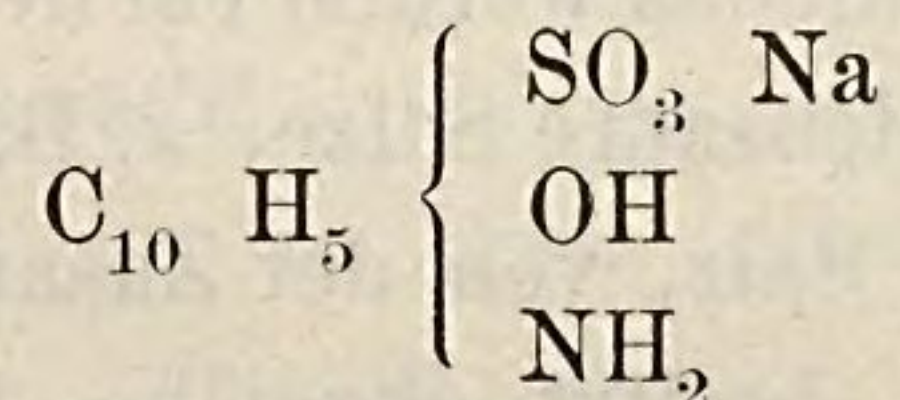


und Amidol (Diamidophenol):



vermag die wässerige Lösung allein zu entwickeln. Auch diese dritte OH-Gruppe muss sich zu einer der älteren in p- oder o-Stellung befinden, um wirksam zu sein.

Eine grosse Anzahl von Verbindungen, bei welchen die Gruppierung der Atome im Molekül noch complicirter ist, besitzt aus demselben Grunde Entwicklungsvermögen. Von diesen dürfte das Eikonogen, von der Zusammensetzung

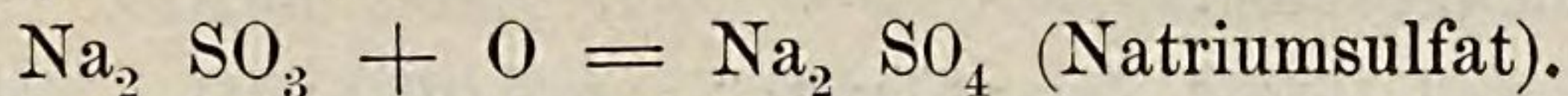


am bekanntesten sein.

Alle Entwickler der aromatischen Reihe ziehen aus der Luft begierig Sauerstoff an, und bilden damit gefärbte „Oxydationsproducte“, während die Entwickler selber farblos sind. Diese vermögen nicht mehr zu entwickeln und ausserdem beeinträchtigen sie die Klarheit des Negativs, indem sie dasselbe färben. Es entstehen „Farbstoffschleier.“

Dies muss man zu verhindern suchen. Es gelingt dadurch, dass man einen Körper zu dem Entwickler bringt, welcher den Sauerstoff noch kräftiger anzieht als letzterer. Dies ist das schwefligsaure Natron oder Natriumsulfit.

Bei der Berührung mit der Luft oxydiren sich die Crystalle dieses Salzes, welches die Zusammensetzung $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ besitzt, zu schwefelsaurem Natron:



Letzteres wirkt nicht schädlich auf den Entwickler. Der Sauerstoff der Luft ist also unschädlich gemacht.

Der Hydrochinon-Entwickler der Praxis besteht demnach aus drei Substanzen: deren Mengen z. B. folgende sein können:

a) Hydrochinon	10 g
Natriumsulfit	40 g
Wasser	900 ccm

b) Aetznatron		50 g
Wasser		100 ccm

Vor dem Gebrauche mische man 1 Theil b mit 10 Theilen a.

Statt des Aetznatrons werden bei den Entwicklern in den meisten Fällen kohlensaure Salze, z. B. kohlensaures Natron verwendet. Dieses Salz, von der Zusammensetzung Na CO_3 (Natriumcarbonat), besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Natronlauge, nur in bedeutend schwächerem Maasse. Der Entwickler arbeitet hiermit nicht so energisch, und dies ist gewöhnlich von Vortheil.

Eins dieser Recepte lautet:

Hydrochinon		8 g
Kohlensaures Natron		60 g
Schwefligsaures Natron		40 g
Wasser		1000 ccm.

Man muss hierbei das Wasser auskochen, weil dies immer viel Luft gelöst enthält, welche den Entwickler oxydiren würde. Durch das Kochen wird dieselbe entfernt.

Analog sind die Paramidophenol- und Metol-Entwickler zusammengesetzt:

Ersteres wird gewöhnlich in der Verbindung mit Salzsäure verwendet, weil es in dieser Verbindung leicht löslich ist, während das reine p-Amidophenol sich nur sehr schwer in Wasser löst.

Salzsaures Paramidophenol		5 g
Natriumsulfit		50 g
Kohlensaures Kali		25 g
Wasser		1000 ccm.

Metol hat die Zusammensetzung $C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ NH \cdot CH_3 \end{cases}$ und

wird gemischt:

- a) Metol 10 g
 Natriumsulfit 100 g
 Wasser 1000 ccm
- b) Kohlensaures Natron . . 100 g
 Wasser 1000 ccm

Auf 6 Theile der Lösung a) kommen 2 Theile der Lösung b).

Pyrogallol wird ebenfalls gewöhnlich mit einem Carbonate gemischt:

- Schwefligsaures Natron . . 500 g
 Kohlensaures Kali . . . 250 g
 Pyrogallol 62 g
 Wasser 1000 ccm.

Jedoch entwickelt es auch dann, wenn es allein mit schwefligsaurem Natron in Verbindung ist.

Dem Amidol darf überhaupt kein Alkali, d. i. kohlen-saures Natron oder -Kali oder Aetznatron usw. zugesetzt werden. Die Flüssigkeit würde sich damit intensiv blau färben. Ein geeigneter Entwickler ist:

- Amidol 20 g
 Schwefligsaures Natron . . 200 g
 Wasser 1000 ccm.

Hydroxylamin, welches wir ebenfalls unter den entwickelnden Substanzen nannten, gehört nicht zu der aromatischen Reihe. Es ist überhaupt keine Kohlenstoff-

verbindung, sondern besitzt die Zusammensetzung: $\text{NH}_2 - \text{OH}$. Hier finden wir also die Hydroxyl- und die Amido-Gruppe, welche die Entwicklungskraft der oben beschriebenen aromatischen Körper ausmachen, direct vereinigt.

Dieser Körper wird in der Praxis eigentlich gar nicht mehr verwendet, weil er Blasen in der Gelatine des Negativs erzeugt. Wir erwähnten ihn jedoch, weil man ihn bei einer Untersuchung der aromatischen Entwickler an die Spitze derselben setzen könnte. Zum Beispiel liesse sich Paramidophenol als ein Hydroxylamin auffassen, bei welchem ein Benzolkern zwischen die beiden Gruppen geschoben ist.





Fixirmittel für Silberbilder.

Die auscopirten oder entwickelten, mit Chlor- oder Bromsilber hergestellten Bilder werden dadurch vor weiterer Zersetzung und Färbung durch das Licht geschützt, dass man sie mit einer Substanz behandelt, welche das unbelichtete Silbersalz auflöst: man bringt das fertig entwickelte Negativ in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron und lässt es darin so lange liegen, bis es an den unbelichteten Stellen glasklar geworden ist. Das Bromsilber hat sich dann gelöst und ist aus der Gelatineschicht in die Flüssigkeit gewandert. Bei Papierbildern, wo diese Prüfung mittelst der Durchsicht nicht gut möglich ist, hat man andere Merkmale für die Beendigung des Fixirprocesses.

Das unterschwefligsaure Natron (oder Natrium hypsulfit) ist eigentlich die einzige Verbindung, welche zu diesem Zweck in der Praxis verwendet wird. Es bildet grosse farblose Crystalle und hat die Zusammensetzung $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$.

Im vorigen Capitel haben wir noch zwei andere Verbindungen kennen gelernt, welche aus Natrium, Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzt sind:

das schwefligsaure Natron $\text{Na}_2 \text{SO}_3$
und das schwefelsaure Natron $\text{Na}_2 \text{SO}_4$.

Vergleicht man deren Formel, so sieht man, dass das schwefelsaure Natron ein Atom Sauerstoff (O) mehr besitzt als das schwefligsaure Natron. Das unterschwefligsaure Natron besitzt dagegen ein Atom Schwefel mehr als das schwefligsaure Natron.

Wie das schwefelsaure Natron aus dem Natriumsulfit entsteht, indem dies Sauerstoff (ein Atom) aus der Luft aufnimmt, so entsteht unterschwefligsaures Natron aus demselben Salze, wenn man darin Schwefel auflöst.

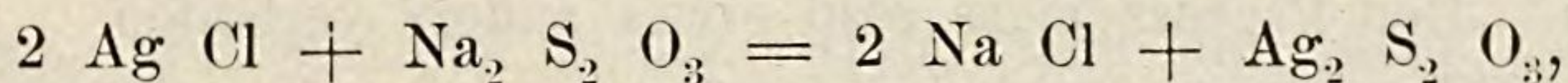
(Saures schwefligsaures Natron oder Natriumbisulfit ist dem gewöhnlichen schwefligsauren Natron ebenfalls nahe verwandt. Dies Salz hat die Formel Na H SO_3 . An Stelle von einem Atom Natrium ist hier ein Atom Wasserstoff getreten).

Ausser dieser Darstellungsweise des unterschwefligsauren Natrons sind mehrere andere in der Praxis im Gebrauch. Bei der Fabrication von Soda, d. i. kohlen-saurem Natron, entsteht als Nebenproduct eine Verbindung Calciumoxysulfuret, aus welcher man durch Kochen mit Wasser und Schwefel und Einwirkung von schwefliger Säure (ein Gas SO_2 , welches beim Verbrennen von Schwefel entsteht) unterschwefligsauren Kalk herstellt. Dieser gibt unterschwefligsaures Natron, wenn man ihn mit schwefelsaurem Natron behandelt. Ausserdem kann man es erhalten, wenn man schweflige Säure auf die Verbindung des Natriums mit Schwefel $\text{Na}_2 \text{S}$, d. i. Schwefelnatrium einwirken lässt.

In Wasser ist das unterschwefligsaure Natron leicht löslich. Während des Auflösens kühlt sich die Flüssigkeit stark ab. Fügt man Säure hinzu, so bildet sich allmählig eine gelblich weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel.

Es ist dies eine sehr wichtige Reaction, auf welche wir noch wiederholt zurückkommen müssen.

Chlor- und Bromsilber lösen sich in unterschwefligsaurem Natron leicht auf; ebenso das analoge Jodsilber, Ag J. Dabei findet eine gegenseitige Zersetzung der Salze statt: das vorher mit dem Silber verbundene Chlor oder Brom verbindet sich mit dem Natrium des unterschwefligsauren Natrons. Dies gibt dagegen die unterschweflige Säure an das Silber ab. Es bildet sich beim Lösen von Chlorsilber:



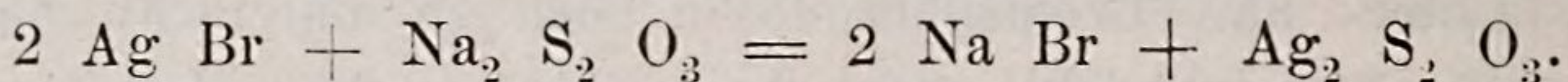
also Chlornatrium und unterschwefligsaures Silber. Das letztere Salz ist in reinem Wasser zwar unlöslich, dagegen löst es sich leicht in einem Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron. Es muss also immer eine genügende Menge von Fixirnatron vorhanden sein.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in unterschwefligsaurem Natron ist grösser als diejenige des Bromsilbers. Noch schlechter als letzteres löst sich das Jodsilber. Valenta hat die Verhältnisszahlen hierfür festgestellt:

Fixirnatronlösung von der Concentration	100 ccm lösen		
	Ag Cl	Ag Br	Ag J
1 : 100 Wasser	0,40	0,35	0,03
5 : 100	2,00	1,90	0,15
10 : 100	4,10	3,50	0,30
15 : 100	5,50	4,20	0,40
20 : 100	6,10	5,80	0,60

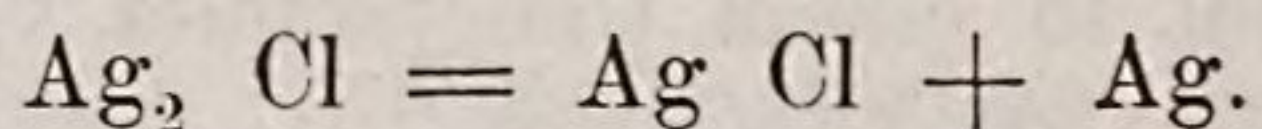
Wenn wir eine entwickelte Bromsilberplatte, in welcher also neben metallischem Silber reines Bromsilber zu finden

ist, fixiren, verläuft der Process nach der schon ange-deuteten Formel:



Ebenso würde sich eine entwickelte Chlorsilberplatte verhalten. Im auscopirten Chlorsilberdruck haben wir jedoch ausser dem reinen Chlorsilber noch eine andere Verbindung des Chlors mit Silber und wahrscheinlich gar kein metallisches Silber. Wir nehmen vorläufig an, dass durch die directe Lichtwirkung das Silberchlorür $\text{Ag}_2 \text{ Cl}$ entstanden sei. Der Process muss also etwas anders verlaufen.

Silberchlorür wird bei Berührung mit unterschwefligsaurem Natron zuerst in Chlorsilber und metallisches Silber zerlegt:



Damit sind dann dieselben Bedingungen geschaffen, wie in der entwickelten Platte. Das Chlorsilber wird durch Bildung von unterschwefligsaurem Silber gelöst und das unlösliche metallische Silber bleibt in der Schicht zurück.

Bei einer Untersuchung über das Fixiren auscopirter Chlorsilberbilder ist zu beachten, dass dieselben stets salpetersaures Silber enthalten. Dieses im Wasser leicht lösliche Salz tritt mit dem unterschwefligsauren Natron ebenfalls in Reaction:

Setzt man nur geringe Mengen Fixirnatron zu einer solchen Silberlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber. Dieses Salz ist sehr leicht zersetzlich. Unter Bildung von Schwefelsilber, $\text{Ag}_2 \text{ S}$, färbt es sich rasch gelb und dann braun. Brachte man dagegen nur wenig Silbernitrat in viel unterschwefligsaures Natron, so löst der Ueberschuss des letzteren das unterschweflig-

saure Silber auf. Es bildet damit ein „Doppelsalz,“ welches sich nicht freiwillig zersetzt.

Das Silbernitrat verhält sich also wie das Chlor- oder Bromsilber.

Hatte sich einmal Schwefelsilber gebildet, so löst sich dasselbe nicht mehr im unterschwefligsauren Natron. Auf einen Gehalt an dieser Verbindung führt man hauptsächlich das Vergilben der unrichtig behandelten Silberbilder zurück.

Namentlich dann ist die Gelegenheit zur Bildung von Schwefelsilber geboten, wenn man Silbernitrat mit der Copie ins Fixirbad bringt. Hatte man die Bilder, wie im Capitel „Silberdruck“ beschrieben, vorher vergoldet, so ist das Salz vorher schon entfernt worden. Jedoch kann man beide Processe auch vereinigen, indem man den Chlorsilberdruck, wie er aus dem Copirrahmen kommt, in eine Mischung von unterschwefligsaurem Natron und Chlorgold: d. i. in ein Tonfixirbad bringt. Bei diesem Process ist die Gefahr der Schwefelsilberbildung nicht ausgeschlossen.

Unterschwefligsaures Natron vermag, wie wir später sehen werden, das ungemein fein vertheilte metallische Silber der auscopirten Positive anzugreifen. Es muss deshalb sammt dem gelösten Silbersalze sehr sorgfältig mit Wasser aus dem Abdrucke ausgewaschen werden. Erst dann kann man das Bild als haltbar: fixirt bezeichnen.

Wie wir schon erwähnten, wird das unterschwefligsaure Natron trotz dieser Nachtheile in der Praxis fast ausschliesslich verwendet. Schwefligsaures Natron löst Chlorsilber zwar auch, aber in bedeutend geringerem Maasse. Eine Schwefelung des Bildes würde bei diesem Salze nicht möglich sein.

Chlornatrium, Chlorkalium und einige andere Metallverbindungen des Chlors vermögen etwas Chlorsilber zu lösen, indem sie damit schwach lösliche Doppelsalze bilden. Diese Zahlen hat Hahn festgestellt:

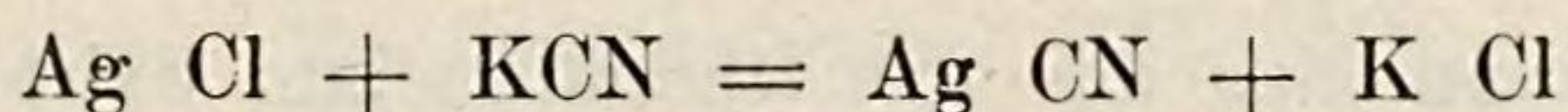
Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzlösung.

	Procent an Salz	Procent an Ag Cl	Procent an Ag	bei	100 cem enthalten Silber in g
K Cl	24,95	0,0776	0,0584	19,6°	0,0688
Na Cl	25,96	0,1053	0,0793	„	0,0956
NH ₄ Cl	28,45	0,3397	0,2551	30,0°	0,2764
Ca Cl ₂	41,26	0,5713	4,4300	„	0,6283
Mg Cl ₂	36,25	0,5323	0,3999	„	0,5339
Ba Cl ₂	27,32	0,0570	0,0429	„	0,0558
Fe Cl ₂	30,70	0,1686	0,1269	20,0°	0,1802
Fe ₂ Cl ₆	37,48	0,0058	0,0044	21,4°	0,0064
Mn Cl ₂	43,85	0,1996	0,1499	30,0°	0,2226
Zn Cl ₂	53,34	0,0134	0,0101	„	0,0162
Cu Cl ₂	44,48	0,0532	0,0399	„	0,0627
Pb Cl ₂	0,99	0,0000	0,0000	„	0,0000

Grösseres Interesse bietet eine andere Reihe von Salzen:

Vereinigt sich ein Atom Kohlenstoff mit einem Atom Stickstoff, so erhält man das Radical CN, welches sich in sehr vielen Beziehungen wie das Chlor, Brom oder Jod, also wie ein Element, verhält. Wie diese, bildet es mit den Metallen Salze; so das KCN: das als heftiges Gift bekannte Cyankalium.

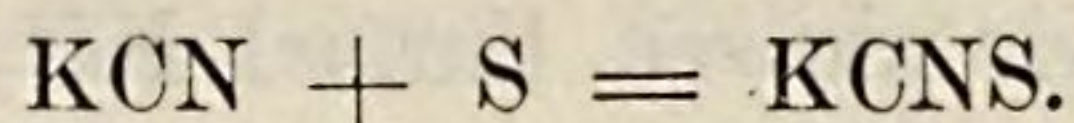
Dieses ist in früheren Zeiten viel in der Photographie verwendet worden. Durch Bildung von Cyansilber, z. B.:



löst es die Silbersalze leicht auf. Allerdings ist das reine Cyansilber in Wasser unlöslich, aber es löst sich in einem Ueberschuss von Cyankalium.

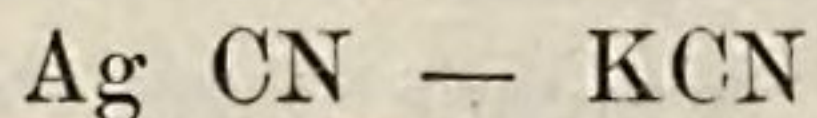
Wegen der Gefahr einer Vergiftung ist es ausser Gebrauch gekommen.

Cyankalium vermag ein Atom Schwefel aufzunehmen, wenn man es damit erhitzt:



Das entstehende Schwefelcyankalium oder Sulfoeyankalium bildet farblose, sehr leicht lösliche Crystalle. Man nennt es gewöhnlich Rhodankalium. Seine Giftigkeit ist erheblich geringer als die des Ausgangsproductes. In der Photographie findet es hauptsächlich beim Vergoldungsprocess Anwendung. Jedoch kann es unter Umständen auch als Fixirmittel functioniren.

Die Verbindungen nämlich, welche das Rhodankalium mit Silbersalzen eingeht, sind in überschüssigem Rhodankalium löslich. Von unterschwefligsaurem Natron unterscheidet es sich jedoch namentlich dadurch, dass das entstehende Doppelsalz



Rhodansilber — Rhodankalium

in Wasser unlöslich ist. Fügt man Wasser zu einer Auflösung von Chlorsilber im gewöhnlichen Fixirnatron, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Die gesättigte Lösung von Chlorsilber in Rhodankalium gibt dagegen bei Wasserzusatz eine starke Trübung: das Silbersalz scheidet sich wieder aus.

Man kann also das mit Rhodankalium fixirte Bild mit Wasser gar nicht auswaschen. Man musste es vielmehr vorher noch in ein oder selbst zwei andere ungebrauchte Rhodanbäder legen, um den Niederschlag von Rhodansilber nicht mehr befürchten zu müssen.

Wie das Rhodankalium verhalten sich auch viele andere Rhodansalze. Wir heben hier das Rhodanammon, welches am häufigsten verwendet wird, besonders hervor:

Vergleichen wir dessen Formel $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$ mit derjenigen des Kaliumsalzes KCNS , so sehen wir, dass sich an der Stelle des einen Elementes Kalium zwei Elemente: Stickstoff und Wasserstoff befinden. Dieses Radical NH_4 verhält sich in seinen Verbindungen dem Kalium und Natrium täuschend ähnlich. Von Metallsalzen sind dieselben kaum zu unterscheiden.

(Das Ammoniak, worin die NH_4 -Gruppe mit der Hydroxylgruppe verbunden ist: $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, besitzt starkes Lösevermögen für die Silbersalze. Man verwendet es nicht, weil es zu stark riecht und das Papier zu stark angreift).

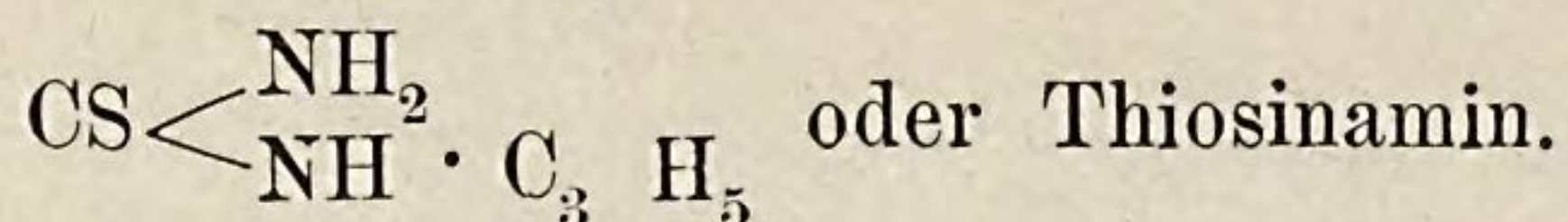
Erhitzt man Rhodanammon auf $170-180^\circ$, so entsteht daraus ein Körper, welcher zwar dieselbe Zusammensetzung, aber ganz andere Eigenschaften hat: der Sulfoharnstoff (Sulfocarbamid). Diese Eigenthümlichkeit vieler Verbindungen haben wir namentlich bei unserer Untersuchung der Entwickler kennen gelernt und dort als Isomerie bezeichnet. Dieselben Elemente sind im Molekül in derselben Menge vertreten, aber die Atome sind verschieden gruppirt.

Rhodanammon ist $\text{CSN} \cdot \text{NH}_4$

Sulfoharnstoff ist $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

Sulfoharnstoff löst Chlorsilber, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, ebenso wie Rhodanammon. Jedoch wird diese Lösung nicht durch Wasser zersetzt. Sie bleibt beim Verdünnen klar. Da aber Sulfoharnstoff im Gegensatz zum Rhodanammon mit Silbernitrat einen Niederschlag gibt, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, kann man es zum Fixiren der auscopirten Chlorsilberbilder nicht gebrauchen.

Es existirt nun eine Verbindung des Sulfoharnstoffs mit der organischen Gruppe $\text{C}_3 \text{H}_5$ (d. i. Allyl), welche die zuletzt erwähnte Eigenschaft des Sulfoharnstoffs nicht besitzt: der Allylsulfoharnstoff



Man stellt diesen Körper durch Mischen von Senfölsäure und Ammoniak her. Er löst sowohl Chlorsilber wie Silbernitrat vollkommen auf, ohne bei Wasserzusatz dieselben wieder ausfallen zu lassen. Da der Körper, welcher allerdings heute noch sehr theuer ist, in nicht zu ferner Zeit practische Verwendung in der Photographie finden dürfte, wollen wir auf seine Eigenschaften etwas näher eingehen, und diese namentlich mit denjenigen des unterschwefligsauren Natrons vergleichen.

Beide Substanzen sind schwefelhaltig. Während aber das unterschwefligsaure Natron den Schwefel abgibt, wenn es mit einer Säure gemischt wird, muss umgekehrt das Thiosinamin beim Fixiren angesäuert sein, damit sich kein

Schwefelsilber bilde. Da die Copirpapiere vielfach freie Säure enthalten, ist beim Thiosinamin eine geringere Gefahr der Schwefelung. Diese Verbindung wirkt ausserdem nicht wie das unterschwefligsaure Natron zerstörend auf das fertige Bild. Zum Fixiren von Brom- und Jodsilberplatten ist es nicht zu gebrauchen, weil es diese zu wenig löst, wie aus der Valenta'schen Tabelle zu ersehen ist:

Thiosinamin-Lösung von der Concentration	100 ccm lösen		
	Ag Cl	Ag Br	Ag J
1 : 100	0,40	0,08	0,008
5 : 100	1,90	0,35	0,05
10 : 100	3,90	0,72	0,09





Physikalische Entwicklung.

Die im vorletzten Capitel beschriebene Entwicklungsmethode wird die „chemische“ genannt. Sie beruht auf der verschiedenen Reaction von belichtetem und unbelichtetem Bromsilber. Ersteres wird in dem Entwickler reducirt, letzteres dagegen nicht. Characteristisch für das Verfahren ist der Umstand, dass das Bromsilber ganz rein sein muss, namentlich darf die Schicht kein unzersetztes Silbernitrat mehr enthalten.

Auf dieselbe Weise können auch reine Chlorsilbergelatineschichten entwickelt werden.

Vollkommen verschieden hiervon ist das Verfahren, welches man zur Entwicklung auscopirender Papiere zuweilen verwendet. Ein zu schwach copirtes Bild auf einem Chlorsilber-Silbernitrat-Papier kann nämlich noch zu voller Kraft verstärkt werden, wenn man es in eine wässrige Auflösung von Pyrogall legt. Für die „physikalische Entwicklung“ ist der Gehalt der Schicht an freiem salpetersaurem Silber characteristisch.

Pyrogall scheidet aus einer Silbernitratlösung sehr feinkörniges metallisches Silber aus, welches lange Zeit in der Flüssigkeit schweben bleibt: es reducirt dieselbe wie Zink. Dies geschieht auch, wenn man ein Chlorsilber-Gelatinebild mit dem Entwickler behandelt. Mit dem

schwach angesäuerten Pyrogall reagirt das belichtete Chlorsilber nicht, dagegen wird das in der Schicht enthaltene Silbernitrat reducirt, wobei es gleichgiltig ist, ob es belichtet war oder nicht.

Während beim Zusammengiessen der beiden wässrigen Lösungen die Reaction fast sofort erfolgte, geschieht dies bei dem letzteren Versuch nicht. Das Pyrogall muss erst in die Gelatine hineindringen (diffundiren), wodurch der Process sehr verlangsamt wird. Während des Entstehens (im „status nascendi“) hat nun das metallische Silber die merkwürdige Eigenschaft, sich hauptsächlich auf grössere Silbertheilchen abzusetzen. Solche grössere Kerne bildet nun das belichtete Chlorsilber. Hierauf lagert sich das aus dem Silbernitrat frei werdende metallische Silber ab und vergrössert sie immer mehr und mehr: das Bild wird verstärkt. Das unzersetzte Chlorsilber übt eine solche Anziehungskraft nicht aus. Da an den unbelichteten Stellen des Abdrucks das Silber in Atomform vertheilt — gewissermassen gelöst — bleibt, färben sich diese Theile nicht.

Eigentlich entwickelt also nicht das Pyrogall, sondern das nascirende Silber: die Verstärkung resp. Entwicklung ist kein rein chemischer, sondern mehr ein physikalischer Process.

Würde man die Entwickler in derselben Zusammensetzung wie für Bromsilbernegative brauchen, so würde sich die ganze Schicht gleichmässig intensiv schwarz färben. Denn das alkalisch reagirende (d. h. Aetznatron oder kohlensaures Natron enthaltende) Pyrogall reducirt das Silbernitrat augenblicklich und vollständig, während

das schwach saure Pyrogall es eigentlich nur dort reducirt, wo es in Berührung mit grösseren Silberkernen ist.

Ausser Pyrogall eignen sich auch die meisten andern Trockenplattenentwickler zur physikalischen Hervorrufung. Oxalsaures Eisenoxydul und Amidol lassen sich jedoch nicht verwenden, weil sie sich wie alkalisches Pyrogall verhalten, d. h. weil sie die ganze Schicht durch Reduction schwarz färben.

Hydrochinon muss mit einer Substanz gemischt werden, welche die Reduction des Silbernitrats etwas befördert. Hierzu haben wir namentlich das essigsaure Natron verwendet, z. B.:

Wasser	100 ccm
Essigsaures Natron . . .	2 g
7 ⁰ / ₀ ige Lösung von Hydro-	
chinon in Alkohol . . .	7 ccm.

(Das essigsaure Natron oder Natriumacetat, ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Na C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$, ist etwas wirksamer, wenn es „doppeltgeschmolzen“, als wenn es crystallisirt ist. Die erstere Form ist sehr wenig alkalisch, die letztere dagegen neutral, d. h. weder alkalisch noch sauer).

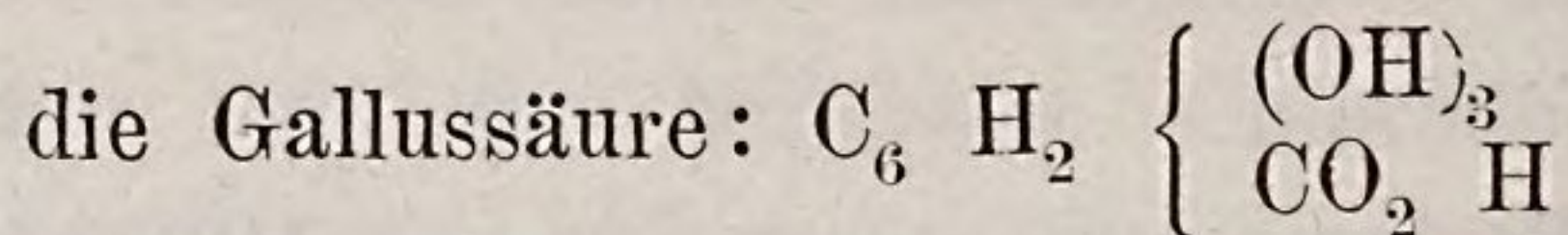
Solche Mischungen mit mehr oder weniger Natriumacetat kann man auch mit Pyrogall, salzsaurem Paramidophenol, Metol usw. vornehmen.

Man belichtet das sonst zum Auscopiren verwendete Chlorsilberpapier unter dem Negativ, bis das Bild schwach sichtbar wird. Der Abdruck wird dann bei nicht zu hellem Lichte oder im Dunkelzimmer ungewaschen in einen dieser Entwickler gelegt. Er nimmt darin rasch an Inten-

sität zu. Hat er die genügende Kraft erreicht, so vergoldet und fixirt man ihn wie einen auscopirten Abdruck.

Welche Vorthelle das Verfahren — ausser der Zeitersparniss — vor dem Auscopirprocess hat, werden wir bei der Untersuchung über das Tonfixirbad und über die Haltbarkeit der Silberbilder verstehen lernen.

Ausser den genannten Entwicklern verwendet man auch noch eine Anzahl von anderen Verbindungen, welche selbst bei stark alkalischer Reaction eine Bromsilberplatte nicht chemisch hervorzurufen vermöchten. Von diesen ist hervorzuheben:



und die Gerbsäure (Tannin):



Auf dem gleichen Princip beruht die Hervorrufung der nassen Collodionplatten.

Vor der Erfindung der Bromsilber - Trockenplatten war das Verfahren mit Jodsilber-Collodionplatten, welche der Photograph sich selber kurz vor dem Gebrauch herstellte, allgemein in Anwendung. Heute wird das nasse Verfahren fast nur noch zu Reproductionszwecken gebraucht, während es in der Portrait- und Landschafts-Photographie fast vollkommen durch das Trockenverfahren verdrängt ist. Unsere Schrift braucht deshalb lange nicht so weit auf die Chemie dieses Processes einzugehen, wie die älteren Lehrbücher, in welchen sie den grössten Theil einnahm.

Die Einzelheiten in der Darstellung des Collodions, welches an Stelle der Gelatine der Bildträger ist, glauben

wir übergehen zu dürfen, weil sich doch kein Photograph das Collodion selber mehr herstellt, sondern das fabrikmässig hergestellte Präparat fertig kauft. Es ist eine durchsichtige, zähe Flüssigkeit, welche, auf Glas gegossen, in kurzer Zeit erstarrt und dann eine sehr biegsame, farblose und vollkommen durchsichtige Haut bildet. Sie besteht aus einer Auflösung von Collodionwolle in einer Mischung von Aether und Alkohol.

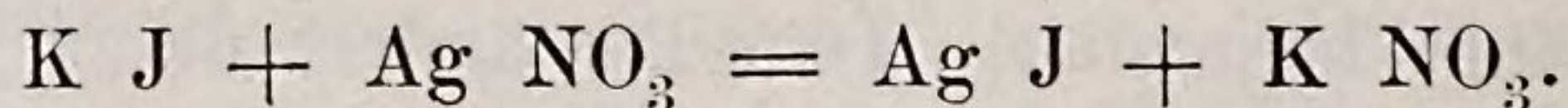
Collodionwolle entsteht, wenn man Baumwolle oder Leinen mit einer Mischung von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure behandelt. Dieselbe ändert dabei ihre Gestalt nicht, dagegen vollkommen ihre Eigenschaften. Das Gewicht hat sich um mehr als die Hälfte vermehrt; sie ist in gewissen Flüssigkeiten, z. B. in der Mischung von Aether und Alkohol löslich, und bei der Berührung mit Feuer verbrennt sie nicht mehr langsam, sondern sie explodirt mit mehr oder weniger grosser Heftigkeit.

Die Wolle ist nitriert worden, d. h. die Salpetersäure hat einen Theil ihres Stickstoffs und Sauerstoffs an sie abgegeben. Die Schwefelsäure, welche mit der Salpetersäure gemischt war, hat sich dagegen nicht mit der Wolle verbunden; sie hat nur durch ihre physikalischen Eigenschaften (z. B. durch die Wasserentziehung) die Reaction unterstützt.

Nach der Entfernung der überschüssigen Säure durch Waschen resultirt die Collodionwolle, oder wie ihr chemischer Name lautet: ein Gemenge von Cellulosetrinitrat $C_{12} H_{17} O_7 (NO_3)_3$ und Cellulosetetranitrat $C_{12} H_{16} O_6 (NO_3)_4$. Diese Verbindungen sind der Schiessbaumwolle, welche zu Sprengzwecken benutzt wird, nahe verwandt.

Löst man die nitrirte Wolle in einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol auf, so ist das Collodion fertig.

Das Jodsilber wird in dieser Flüssigkeit fast ebenso erzeugt, wie Bromsilber in der früher beschriebenen Emulsion: man setzt ihr eine Auflösung eines Jodsalzes in Alkohol zu, giesst sie auf die Glasplatte und legt diese dann in eine Silbernitratlösung. In der Collodionhaut tritt dann das Jodsalz, z. B. Jodkalium, in Reaction mit dem Silberbad:



Die Platte bleibt so lange in dem Bade, bis sie Silbernitrat im Ueberschuss aufgenommen hat. Dieses wird dann nicht, wie beim Bromsilberverfahren, aus der Schicht ausgewaschen, sondern darin gelassen. Es liefert später das Silber zur Entwicklung.

Eine solche Mischung von Jodsilber und Silbernitrat ist für die physikalische Entwicklung besser geeignet als Bromsilber-Silbernitrat. Die Lichtempfindlichkeit derselben ist grösser als diejenige von Chlorsilber-Silbernitrat.

Zum Jodiren des Collodions eignen sich nur solche Salze, welche in Alkohol leicht löslich sind: Jodcadmium ($\text{Cd}_2 \text{J}$), Jodstrontium ($\text{Sr}_2 \text{J}$), Jodlithium ($\text{Li}_2 \text{J}$), Jodammon ($\text{NH}_4 \text{J}$) und Andere. Man löse z. B.:

Jodammon	15 g
Jodcadmium	10 g
Bromcadmium	10 g

in 500 ccm Alkohol. Je 100 ccm dieser Jodirungslösung werden mit 300 ccm $2\frac{1}{2}\%$ igen Collodion ge-

mischt. Das Silberbad zum Sensibilisiren besteht aus einer 10⁰/₀igen Auflösung von Silbernitrat. Gewöhnlich pflegt man demselben noch einige Tropfen Säure, z. B. Salpetersäure, zuzusetzen.

Die Platten müssen belichtet und entwickelt werden, während sie noch feucht sind. Durch das Eintrocknen der Schicht würde sich das Collodion so sehr zusammenziehen, dass der Entwickler später kaum mehr eindringt.

Während es beim Entwickeln von Chlorsilberpapier, welches zum Auscopiren bestimmt war, vortheilhaft ist, wenn das Bild schon schwach sichtbar war, soll es beim Negativverfahren mit Jodsilber unsichtbar (latent) sein.

Hervorrufen kann man es mit den in diesem Capitel angegebenen organischen Entwicklern. Jedoch eignet sich dazu auch das schwefelsaure Eisenoxydul, und gerade dies wird in der Praxis am häufigsten oder fast ausschliesslich verwendet. Durch Zusatz von etwas Säure wird dessen reducirende Kraft etwas vermindert.

Das Negativ wird übergossen mit:

Wasser		1000 ccm
Schwefelsaurem Eisenoxydul	.	50 g
Essigsäure		50 ccm
Alkohol		50 ccm.

Die Entwicklung erfolgt durch die Ausscheidung von metallischem Silber, welches sich während seines Entstehens auf den belichteten Jodsilbertheilchen festsetzt und diese also vergrössert. Erreicht man auf diese Weise noch keine genügende Kraft des Bildes, so muss eine Verstärkungsmethode angewandt werden, welche auf demselben Princip wie die Entwicklung beruht.

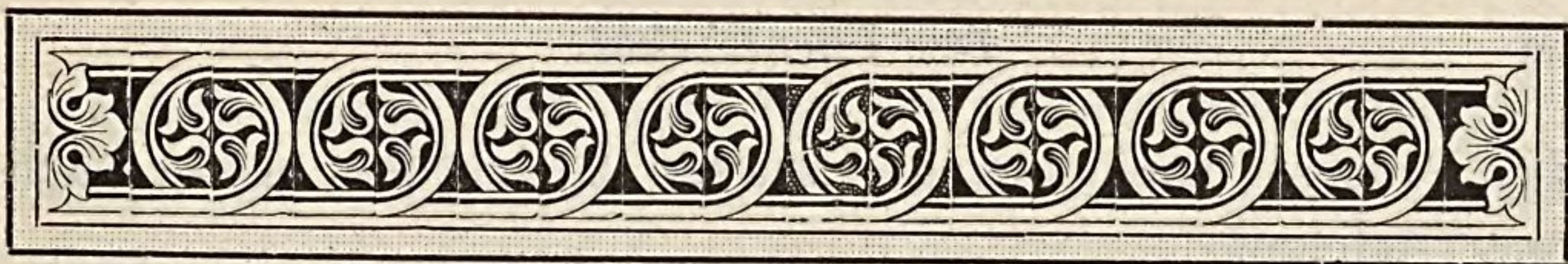
Zu der Entwicklerlösung, welche etwas stärker angesäuert wird, setzt man kurz vor dem Aufgiessen wenige Tropfen einer Silberlösung von:

Wasser		100 ccm
Salpetersaurem Silber		2 g
Essigsäure		10 ccm.

So lange das Silbersalz noch nicht vollständig zersetzt ist, vermag die Flüssigkeit zu verstärken.

Die weitere Behandlung des Collodionnegativs ist dieselbe wie diejenige der Trockenplatte: man fixirt mit unterschwefligsaurem Natron und wäscht dann mit Wasser.





Das latente Bild.

Wir haben in den vorhergehenden Capiteln gesagt, das äusserst kurz belichtete und noch gar nicht sichtbar veränderte Bromsilber in der Trockenplatte wäre in eine Silberverbindung mit geringerem Bromgehalt übergegangen. Wir gaben derselben im Anschluss an die heute ziemlich allgemein angenommene Hypothese die Formel $\text{Ag}_2 \text{Br}$.

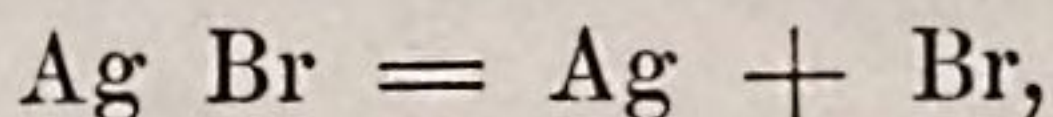
Bis heute hat man jedoch ausserhalb der photographischen Platte die Existenz des Silberbromürs noch nicht zweifellos nachweisen können. Einige Chemiker haben behauptet, es existirten Silberoxydulsalze, andere haben diese Anschauung widerlegt. Wenn das Silberbromür ein sehr unbeständiges Salz wäre, welches z. B. leicht in Bromsilber und Silber zerfallen könnte



so würde man sich diese Ungewissheit erklären können. Das latente Bromsilberbild bleibt aber Jahre lang entwicklungsfähig. Silberbromür müsste danach ein sehr beständiges Salz sein.

Von anderer Seite ist die Hypothese aufgestellt worden, dass das Bromsilber bei der Belichtung direct zu Metall reducirt würde. Eine solche Anschauung lässt sich jedoch nicht leicht vertreten, wenn man nicht gleichzeitig seine Erklärung der Entwicklung wesentlich modificirt. Verliefe

der Process auch bei der kurzen Belichtung schon nach der Gleichung



so hätte das Licht ja schon allein die ganze Arbeit geleistet. Dass dies nicht der Fall ist, ist augenscheinlich.

Wenn wir auch unsere Kenntnisse von den Vorgängen beim Auscopiren eines Chlorsilberdrucks direct zur Erklärung der Veränderungen bei sehr kurzer Belichtung verwenden dürften, würde dabei doch nicht viel herauskommen. Denn von der Chemie des auscopirten Bildes wissen wir auch nicht viel mehr. Dass wir in diesem vor dem Fixiren kein metallisches Silber vor uns haben, kann man durch den Versuch mit Salpetersäure nachweisen.

Ob bei diesem Process Silberchlorür entsteht, ist zweifelhaft. Ausserdem dürften wir, wenn die Existenz einer solchen Verbindung erwiesen wäre, die Anschauung nicht gleich auf die Natur des latenten Bildes übertragen.

Namentlich zur Zeit des nassen Collodionverfahrens ist vielfach die chemische Theorie ganz verworfen worden. Die Lichtwirkung, glaubte man, sei zu schwach, um eine wirkliche chemische Veränderung auszulösen. Man beobachtete, dass Substanzen, (z. B. reines Papier), welche eine Zeit lang belichtet worden waren, dabei sich aber auf keinen Fall chemisch zersetzt haben konnten, sich schwärzten, wenn sie mit Silbernitratlösung übergossen wurden. Auf diese Weise konnte man wirkliche Bilder erzeugen. Die belichteten Theile reducirten das Silber, die andern nicht. Nach einiger Zeit verschwand diese Fähigkeit. Später stellte es sich heraus, dass es auf Phosphorescenz-Erscheinungen zurückzuführen sei: das Papier speicherte das

Licht für kurze Zeit auf, und dies schwache Licht vermochte das Silbernitratpapier zu schwärzen. Es war nicht vollkommen ausgeschlossen, dass das latente Bild der Jod- oder Bromsilberplatte ein ähnliches Phosphoreszenzbild sei.

Ferner hatte man gesehen, dass man durch Druck auf die empfindliche Schicht ein latentes Bild erzeugen könne: ein neuer Beweis dafür, dass das Silbersalz nicht chemisch verändert zu sein braucht. Versuche mit den sogen. Moser'schen Hauchbildern, welche wir auf Seite 26 beschrieben, bestärkten diesen Glauben.

Wie man sich die Veränderungen in der empfindlichen Schicht bei der Belichtung damals vorstellte, wollen wir durch die Wiedergabe des betreffenden Capitels aus Hardwich's „Manual der photographischen Chemie“ veranschaulichen.

„Wenn die ein Silbersalz enthaltende empfindliche Schicht in der Camera belichtet wird und einen latenten Eindruck empfängt, welcher späterer Entwicklung fähig ist, so entsteht die Frage, in welcher Bedingung sich die Schicht-Partikelchen befinden, auf welche das Licht gewirkt hat. Die sorgfältigste Betrachtung, selbst mit dem Microscop, lässt keinen Unterschied zwischen den belichteten und den nicht belichteten Theilen der Platte erkennen. Chemische Lösungsmittel wirken in gleicher Weise vor wie nach der Isolirung, beweisen also, dass keine wirkliche Trennung der Elemente in der Schicht stattgefunden hat, wie bei der Ausscheidung des Chlors aus dem Chlorsilber bei der verlängerten Einwirkung der Sonnenstrahlen.

Die Entstehung des unsichtbaren Bildes wird allgemein als ein molekularer, nicht als ein chemischer Vorgang betrachtet. Folgende Zeichnungen werden die Erklärung

erleichtern, was wir unter einem molekularen Vorgang verstehen.

Fig. 1.

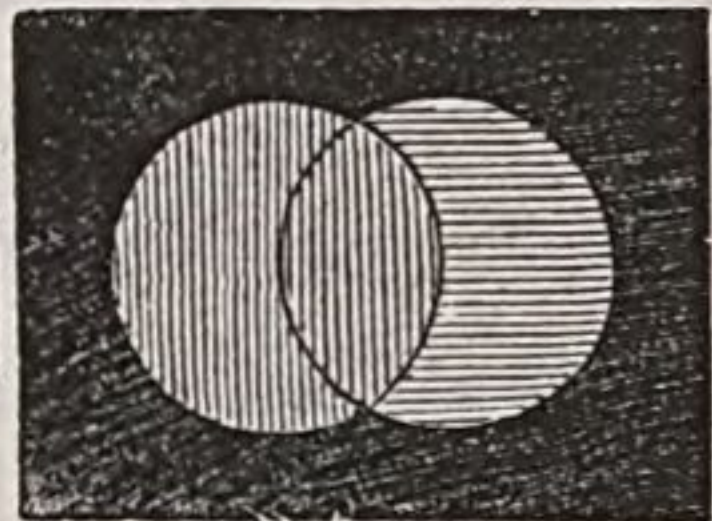
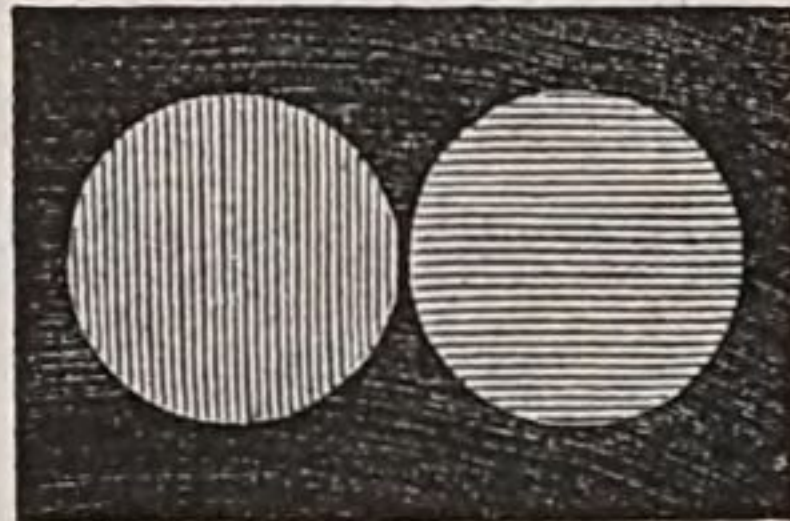


Fig. 2.



Figur 1 stellt das Jodsilber in seinem normalen Zustande dar und Figur 2 dasselbe Jodsilber nach seiner Belichtung in der Camera. Die chemische Zusammensetzung ist nicht verändert; denn nehmen wir an, einer der Kreise bedeute Jod und der andere Silber, so haben wir in beiden Figuren ein einziges Atom von jedem. Aber die Lage der beiden Atome ist in der zweiten Figur verändert, in der sie so gestellt sind, dass sie einander nur an den Ecken berühren. Man vergesse nicht, dass diese Darstellung rein hypothetisch ist. Wir beobachten in den Eigenschaften des Jodsilbers nach der Isolirung gewisse Unterschiede, können aber nicht mit Sicherheit sprechen, da die eigentlichen Atome der Körper zu klein sind, als dass wir sie beobachten könnten.

Wir schreiten nun zur weiteren Untersuchung der bemerkbaren Unterschiede zwischen dem belichteten und dem nicht belichteten Jodsilber - Atom. Werden beide kurze Zeit über schwach erwärmtes Quecksilber gehalten, so condensirt sich der Metaldampf auf dem ersteren, nicht aber auf dem letzteren; in dieser Weise wird das latente Bild im Daguerreotyp-Verfahren sichtbar gemacht. Wird Silbernitrat, welches vorher mit einem reducirenden Agens gemischt wurde, zu den beiden Atomen gegeben, so wird man sehen, dass das durch die Belichtung modificirte

Jodsilber die Zersetzung der Mischung beschleunigt, während in absoluter Dunkelheit bereitetes Jodsilber nicht so wirkt. Wir haben im vorigen Abschnitte gelernt, dass die reducirenden Agentien salpetersaures Silber zersetzen, und das Metall im reinen Zustand niederschlagen. Diese Reduction geht übrigens sehr langsam vor sich und wenn etwas freie Säure, z. B. Essigsäure oder Salpetersäure, zugesetzt wird, so bleibt die Mischung vielleicht fünf Minuten oder länger klar. Man bereite also eine solche Mischung nach genau adjustirten Verhältnissen und setze zwei Theilchen Jodsilber, das eine gewöhnliches, das andere belichtetes, hinzu; während das erste gelb bleibt, wird das zweite sofort schwarz und bedeckt sich mit metallischem Silber.

Es gibt noch andere bekanntere Vorgänge, in denen die Oberflächen der Stoffe molekulare Aenderungen eingehen, welche das Auge nicht entdecken kann, die aber doch ihre mechanischen Eigenschaften ändern. Legen wir z. B. ein Stück Campher in eine grosse Flasche oder Glaskugel, die einem Fenster gegenübersteht, so findet man, dass ein Theil des Camphers verdampft und sich in Form von glänzenden Crystallen an der dem Licht zugewendeten Seite der Flasche ansetzt. Das Licht scheint die Oberfläche des Glases in irgend einer unbekannten Weise so zu modificiren, dass es die Crystalle anzieht. Diese molekulare Störung ist indess nicht andauernd, denn wenn man die Flasche herumsetzt, so verflüchtigen sich die Crystalle von der dunklen Seite und setzen sich wieder an der dem Lichte zugewandten Seite an.

Ein anderes ebenso lehrreiches Experiment ist in folgender Weise auszuführen: — Man nehme ein reines Glas-

gefäss, giesse eine starke wässerige Lösung von Chlorkalium hinein, setze etwas Weinsteinsäure hinzu und rühre heftig mit einem Glasstabe um, indem man auch den Boden damit berührt. Nach wenigen Momenten werden die Theile, wo das Glas mit dem Glasstab berührt wurde, durch Streifen kleiner Crystalle bezeichnet sein. In diesem Falle ist in der Flüssigkeit ein Bestreben zur Crystallisation, aber die mit dem Glasstab berührten Theile des Glases erleichtern diesen Vorgang und bestimmen die Punkte, wo die Crystallisation beginnen soll. Der Ansatz haftet fest und wird nicht entfernt, wenn man das Gefäss seines Inhalts entledigt und es mit Alkohol ausspült; warmes Wasser indessen löst die Crystalle des Weinstein-Doppelsalzes auf, das Glas zeigt danach keine Spur von Berührung mehr, da der Zustand, in welchem es sich befand, nicht andauernd und gänzlich unsichtbar ist.

Noch eine Erklärung des Unterschiedes zwischen molekularer und chemischer Veränderung wird genügen. Wenn ein Kupferstich, der einige Zeit eingerahmt gewesen ist, der Reinigung halber herausgenommen wird, so ereignet es sich zuweilen, dass das Glas, wenn es selbst sorgfältig abgeputzt wurde, die Umrisse des Bildes zeigt, nachdem man darauf gehaucht hat. Der Hauch setzt sich an gewissen Stellen ab, an anderen nicht, in Folge von Veränderungen der Beschaffenheit der Glas-Oberfläche. Wird das Glas bei Seite gesetzt, so verschwindet das unsichtbare Bild langsam und die Moleküle kehren in ihren ursprünglichen Zustand zurück.

Nehmen wir nun also an, dass ein Strahl weissen Lichtes bei seiner Wirkung auf Jodsilber dasselbe so modificirt, dass es die Eigenschaft erhält, die chemische

Zersetzung der dem Photographen als Entwickler bekannten Mischung zu beschleunigen, so bemerken wir, dass es nicht nöthig ist, vorauszusetzen, dass die unsichtbare Modificirung andauernd sei oder dass die Partikeln von Jodsilber, einmal zerstört, nicht wieder in ihren normalen Zustand versetzt werden können. Im Gegentheil, gewisse Facten beweisen, dass das unsichtbare Bild vollkommen verschwinden und die Platte in einem solchen Zustande lassen kann, dass sie einen zweiten Eindruck in der Camera annimmt.

Wir geben hier wieder eine mechanische Darstellung dieses Vorganges; man beachte, dass dieselbe nur dazu dient, dem Leser die Thatsache deutlicher zu machen und in seinem Gedächtniss zu befestigen.

Fig. 1.

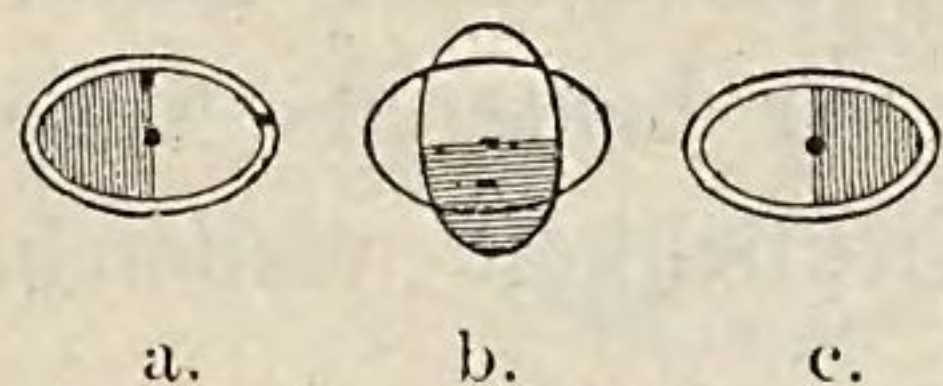


Fig. 2.



In der ersten Figur sehen wir zwei Ovale von etwas verschiedener Grösse, die um einen Mittelpunkt liegen; in a decken sich ihre Längendurchmesser, aber in b kreuzen sie sich, während sie sich in c durch weitere Wirkung derselben Kraft wieder decken. In Figur 2 haben wir die Darstellung von Wellen, erst eine Erhebung, dann eine entsprechende Vertiefung. Im photographischen Verfahren finden wir nun, dass die unsichtbare Wirkung des Lichtes allmählig bis zu einem gewissen höchsten Punkte der Intensität steigt, dann aber auf der anderen Seite wieder herabzusinken scheint: daher erwirbt das Jodsilber-Partikelchen zuerst die Eigenschaft, den Ent-

wickler zu schwärzen, verliert dieselbe aber, wenn es zu lange in der Camera gelassen wird“.

Diese physikalischen Theorien hat man heute ziemlich allgemein verlassen und man ist zur chemischen Deutung des latenten Bildes zurückgekehrt. Wir sind darauf jedoch näher eingegangen, damit es verständlich würde, weshalb das Problem noch immer nicht vollständig gelöst ist.

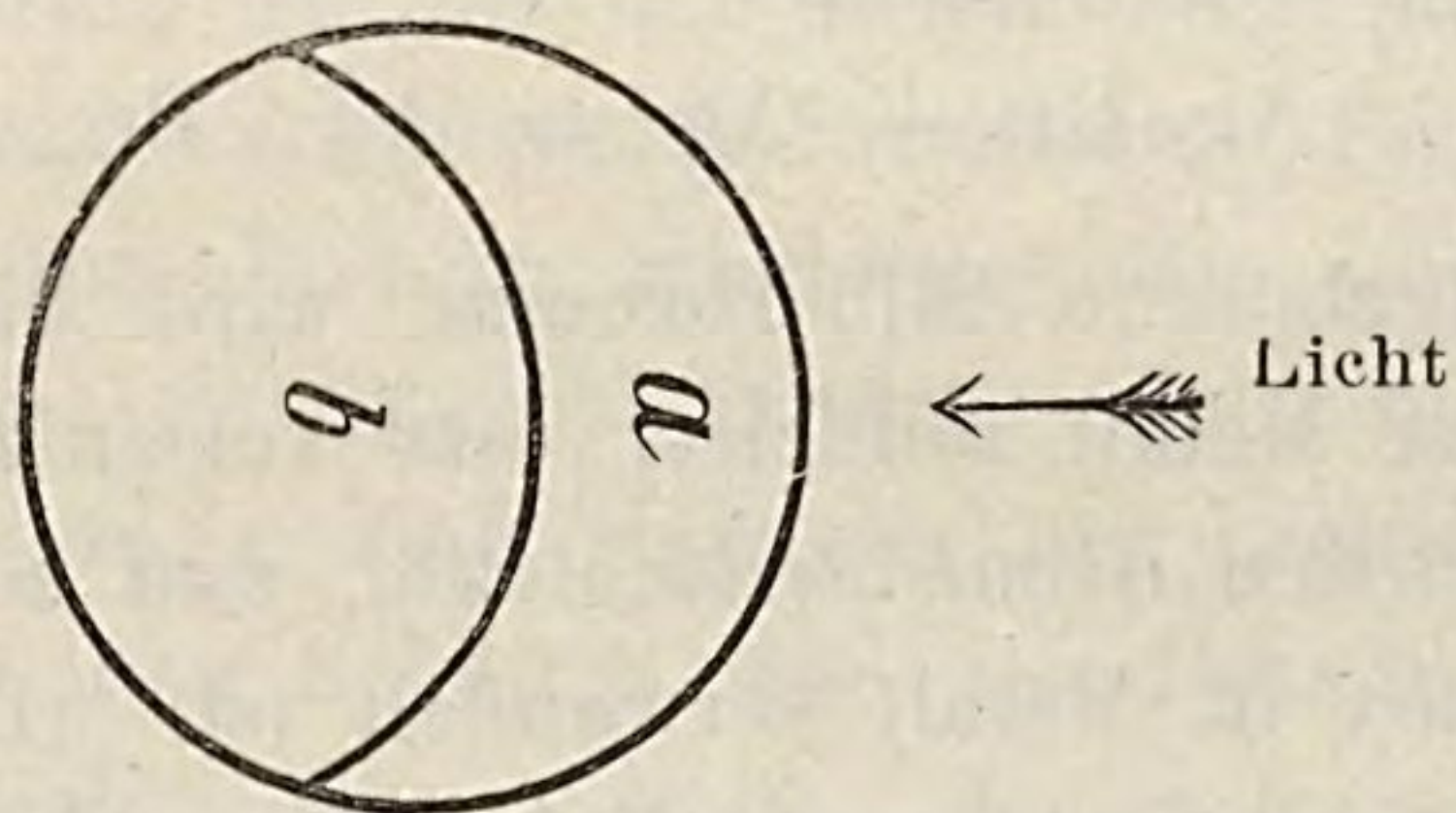
Mit Unrecht hat man wahrscheinlich die physikalischen und die chemischen Theorien in schroffen Gegensatz gestellt. Auch die Lebenserscheinungen hat man noch nicht verstehen gelernt, weil man versucht hat, die chemischen Vorgänge nachzuahmen, ohne dass man bedachte, dass die physikalischen Nebenbedingungen im menschlichen Körper ganz andere sind als beim Laboratoriumsversuch. Wir meinen: alle diese Nebenumstände, welche zum Theil physikalischer, zum Theil auch chemischer Natur sind, müssen beachtet werden. Was wir heute als Nebensächliches betrachten, spielt in Wirklichkeit vielleicht eine Hauptrolle und umgekehrt.

So müssen wir daran denken, dass wir kein reines Bromsilber vor uns haben, sondern es ist jedes Molekül desselben mit Gelatine umhüllt; das Jodsilber beim nassen Verfahren befindet sich in Berührung mit Silbernitrat und mit feuchtem Collodion. Vielleicht vermag unter diesen Umständen ein Silberoxydulsalz bestehen, welches wir im Laboratorium in wässrigen Lösungen usw. nicht darzustellen vermögen. (Dass diese Beimengungen von wesentlichem Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit sind, werden wir später erfahren)

Eine chemische Zersetzung können wir mit ziemlicher Gewissheit annehmen: behandelt man das latente Bild mit

gewissen Bromsalzen, so wird es zerstört. Dem reducirten Silbersalz wird wieder Brom zugeführt und die Schicht dadurch wieder in den alten Zustand gebracht. Dass auch durch äusserst minimale Lichtmengen ein kleiner chemischer Vorgang ausgelöst werden kann, haben einige electriche Untersuchungen gezeigt: auch der schwächste galvanische Strom macht aus angesäuertem Wasser etwas Sauerstoff und Wasserstoff frei. Hier gibt es keine Reizschwelle.

Wir dürfen also einen Zerfall des Bromsilbers in Silberbromür oder in metallisches Silber annehmen. Aber diese

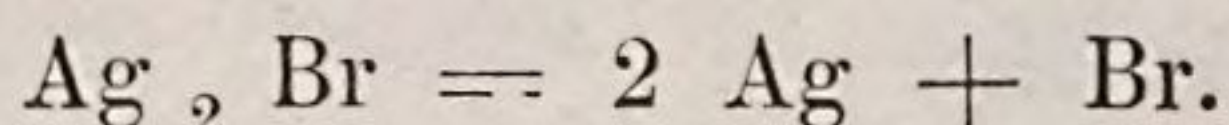


Reduction erfolgt unter ganz eigenthümlichen Verhältnissen, verschieden von derjenigen bei den gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen. Wahrscheinlich ist es sehr wesentlich, dass das Licht in der Camera oder im Copirrahmen nur von einer Seite auf die lichtempfindliche Schicht gewirkt hat. Wie wir in dem Capitel über die Trockenplatte gezeigt haben, vereinigten sich in der Emulsion die einzelnen Bromsilbermoleküle zu grösseren Complexen. Nun wird jeder dieser Complexe nur auf einer Seite vom Licht getroffen und nur auf dieser Seite zersetzt. Der Bromsilbercomplex besteht also nach der Belichtung aus einigen Molekülen von unverändertem Bromsilber ($= b$), und aus

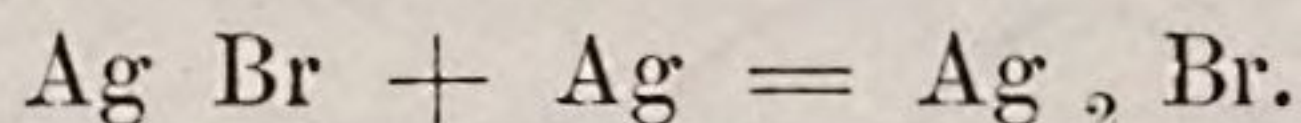
einigen Molekülen von geringerem Bromgehalt, sagen wir Silberbromür (= a).

Nehmen wir eine solche Anordnung der Moleküle in der Schicht mit dem latenten Bilde an, so können wir uns weiter auch die Vorgänge bei der chemischen Entwicklung erklären:

Der alkalische Entwickler reducirt das Silberbromür zu Metall, indem er das Brom vollkommen wegnimmt:



Im Augenblick des Entstehens vereinigt sich das metallische Silber mit dem dicht danebenliegenden unveränderten Bromsilber zu Silberbromür:



Das neugeborene Silberbromür wird dann von dem Entwickler zu Metall reducirt, dies vereinigt sich wieder mit dem nächsten Bromsilbermolekül, und so fort, bis der ganze Complex in Metall verwandelt ist. (Demnach wäre die gereifte Bromsilberemulsion [vgl. Seite 32] wahrscheinlich gar nicht lichtempfindlicher als die ungereifte, sondern bei jener gelänge nur die fermentartige Uebertragung der Reduction auf unbelichtete Theile leichter als bei dieser).

Im latenten Jodsilberbild, welches physikalisch entwickelt wird, scheint diese Lagerung der Moleküle keine so grosse Rolle zu spielen. Auf reinen metallischen Silberkernen lagert sich das nascirende Silber mit derselben Leichtigkeit ab, wie auf dem belichteten Jodsilber. Die Thatsache, dass man fixirte Positive und Negative physikalisch verstärken kann, beweist, dass wir keine electrischen oder magnetischen Phänomene bei einer Theorie dieser Entwicklungsmethode zu Hülfe zu rufen brauchen. —

Aus der oben angedeuteten Theorie der Entwicklung geht hervor, dass der alkalische Entwickler eigentlich nicht die Arbeit des Lichtes fortsetzt.

Letzteres würde auch bei verlängerter Einwirkung das Bromsilber nicht ganz zu Metall reducirt haben. Daraus ergibt sich dann, dass eine verlängerte Entwicklung eine zu kurze Belichtung nicht wieder gut machen kann.

Die Praxis bestätigt dies. Belichten wir zwei Aufnahmen desselben Porträts auf zwei gleichen Bromsilberplatten, das eine Mal sehr kurz und das andere Mal sehr lange, so erhalten wir bei der Behandlung mit demselben Entwickler ganz verschiedene Resultate. Bei jener sind nur die höchsten Lichter wiedergegeben und die Halbschatten fehlen; sie ist sehr contrastreich: hart. Bei der zu lange belichteten sind dagegen die Lichter zu wenig ausgeprägt; in dem Schatten sind alle Details vorhanden: sie ist zu weich. Das Resultat der normal belichteten Platte liegt zwischen beiden.

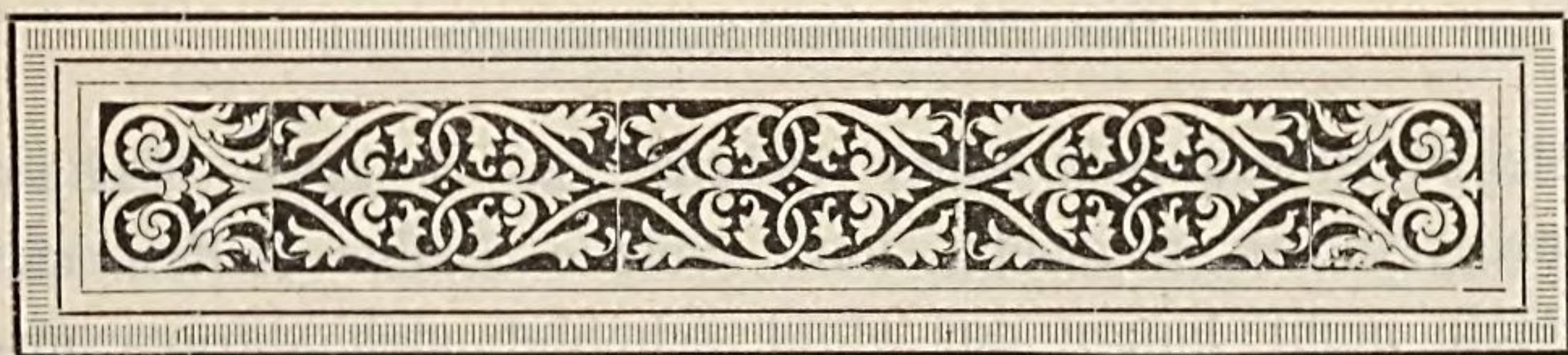
In der kurz belichteten Platte wird eine kleinere Anzahl von Bromsilbercomplexen vom Lichte berührt worden sein, als in der lange belichteten Platte. Von 10 Molekülcomplexen sind vielleicht in der ersten nur 3 mit dem reductionsfähigen Keim ($\text{Ag}_2 \text{Br}$) versehen worden; in der lange belichteten dagegen 6. Das Verhältniss des metallischen Silbers in beiden Negativen ist dann nach dem Fixiren gleich 1 : 2.

Alle Entwickler wirken, im Grunde genommen, gleich. Der eine arbeitet etwas rascher als der andere. Vielleicht weil er rascher in die Gelatineschicht eindringt. Der eine vermag aber aus einer unterbelichteten Platte nicht mehr heraus zu bringen, wie der andere.

Wenn man die Wirkung einer starken Ueberbelichtung durch Zusatz einer Bromkaliumlösung zum Entwickler ausgleicht, so beruht dies darauf, dass das Bromkalium einige Moleküle Silberbromür wieder in Silberbromid verwandelt. Es zerstört also zum Theil den Lichteindruck.

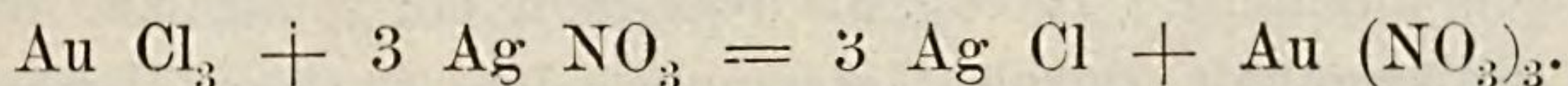
Mit solchen und ähnlichen Hilfsmitteln lassen sich zwei verschieden starke latente Bilder zu fast gleichen Negativen entwickeln.



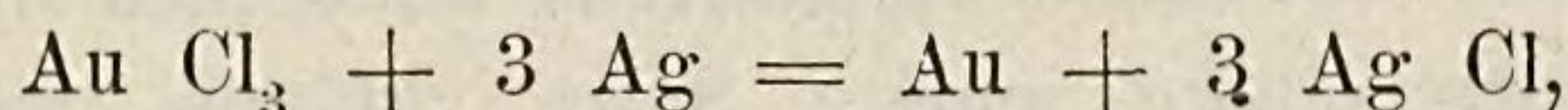


Das Tönen der Silberdrucke.

Damit das auscopirte Chlorsilberbild eine angenehmere Farbe und grössere Kraft erhalte, wird es vor dem Fixiren vergoldet. Vorher muss alles Silbernitrat durch Waschen aus dem Abdruck entfernt worden sein, weil dieses das Chlorgold zersetzen würde:



Die Vergoldung des Silberbildes erfolgt nach der Formel



indem wahrscheinlich vorher eine Zerlegung des Silberchlorürs in Chlorid und Metall stattgefunden hat.

Ein vollkommener Ersatz des Silbers durch Gold findet aber gewöhnlich nicht statt. Es bleibt immer sehr viel Silber im Bilde zurück. Nur dann, wenn man es vielleicht stundenlang im Goldbade liegen lassen würde, könnte eine vollständige Substitution eintreten. In diesem Fall ist aber der Ton des Bildes nicht angenehm. Das reine Gold ist in der äusserst feinen Vertheilung stahlblau. Nur bei einem bestimmten Verhältniss zwischen Gold und Silber ist der Ton so, wie man ihn bei den gewöhnlichen Silberdrucken gewohnt ist.

Die Vergoldung erfolgt hauptsächlich dann, wenn die Lösung alkalisch ist, d. h. wenn man dem Chlorgold,

welches gewöhnlich sauer reagiert, z. B. etwas kohlen-saures Natron zugesetzt hat. Solche Bäder halten sich jedoch nicht lange: das Gold scheidet sich daraus aus. Man darf sie erst kurz vor dem Gebrauch ansetzen.

1 g Chlorgold wird in 2 l Wasser gelöst und einem kleinen Theil dieser Lösung, welchen man an demselben Tag zu verbrauchen gedenkt, so viel von einer Lösung von kohlensaurem Natron zugetropft, dass sie Lackmus-papier nicht mehr roth färbt, bis sie also nicht mehr sauer ist

Der gut ausgewaschene Chlorsilberdruck nimmt darin in wenigen Minuten eine purpurblaue Farbe an. Beim Fixiren nimmt die Intensität derselben ein wenig ab, weil der Silbergehalt durch Zersetzung des übriggebliebenen Silberchlorürs etwas geringer wird.

Statt des kohlensauren Natrons kann man dem Gold-chlorid auch einige andere Salze zufügen, welche die alkalische Reaction in geringerem Grade zeigen. Von diesen wird das essigsaure Natron am meisten verwendet. Wir hatten schon früher Gelegenheit, dieses zu besprechen, da es wegen seiner schwachen Alkalität bei einigen Ent-wicklern für Chlorsilberpapier gebraucht wird. Das Bad ist zusammengesetzt aus:

Chlorgold	1 g
Doppeltgeschmolzenem essigsauren	
Natron	30 g
Wasser	1 bis 2 l.

Es liefert blauschwarze Töne und ist gut haltbar.

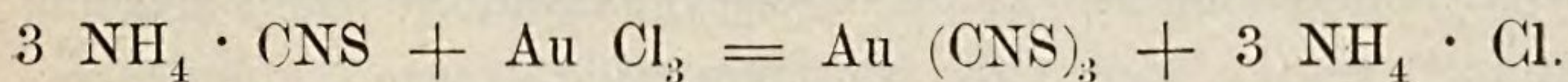
Dieses Bad sowohl, wie diejenigen mit dem schwach alkalischen phosphorsauren Natron ($\text{Na H}_2 \text{PO}_4$) borsauren

Natron ($\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$) oder Kreide (Ca CO_3) arbeiten in derselben Weise wie das stärker alkalische Bad, welches wir zuerst beschrieben.

Principiell verschieden hiervon arbeiten wahrscheinlich die Rhodangoldbäder. Sie sind sauer.

Zu einer Lösung von 1 g Chlorgold in 1 l Wasser wird so viel von einer concentrirten Rhodanammon-Lösung zugesetzt, dass der Niederschlag, welcher zuerst entstand, sich wieder gelöst hat. Das Bad ist dann fertig zum Gebrauch. Es ist haltbarer als die alkalischen Goldlösungen und liefert bessere Töne als diese.

Das Rhodanammon ($\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$) haben wir schon bei den Fixirmitteln kennen gelernt. Hier wird jedoch diese Eigenschaft nicht verwerthet, da es in viel zu verdünnter Lösung angewandt wird. Der mit Chlorgold zuerst entstehende Niederschlag ist Rhodangold



Derselbe löst sich in überschüssigem Rhodanammon.

Da das Rhodanammon die Leimung des Papiers etwas angreift, oder bei Aristopapier die Gelatineschicht zu weich macht, wird an seiner Stelle in neuester Zeit vielfach das Rhodanaluminium verwendet.

Vor dem Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron müssen die hiermit getonten Bilder mehrmals gewaschen werden, damit dasselbe nicht durch die im Goldbade vorhandene Säure zersetzt werde. —

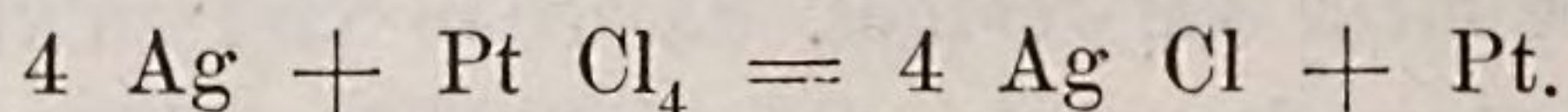
Statt durch Gold kann das metallische Silber der Photographie auch durch einige andere Edelmetalle ersetzt werden. Für die Praxis kommt von diesen namentlich das Platin in Betracht.

Platin (Pt) ist ein seltenes Metall, welches noch weniger wie Gold durch Chemikalien angegriffen wird. Die mit seinen Salzen getonten Bilder sind rein schwarz. Man schreibt ihnen eine besonders grosse Haltbarkeit zu.

Das Platinchlorid (Pt Cl_4) oder dessen Doppelsalz mit Kalium, das Kalium-Platinchlorür, $\text{Pt Cl}_2 \cdot 2 \text{ K Cl}$, tont nur in saurer Lösung. Man mischt deshalb:

Wasser		1000 ccm
Kaliumplatinchlorür		1 g
Salpetersäure		1 ccm.

Auch bei diesem Verfahren muss man die Bilder vorher durch Auswaschen von allem Silbernitrat befreien. Die Platinirung erfolgt auf dieselbe Weise wie die Vergoldung:



Zur Vermeidung einer Schwefelausscheidung muss hier das saure Tonbad vor dem Fixiren ausgewaschen werden.

Wahrscheinlich spielen einige electrische Vorgänge bei diesen Substitutionen des einen Metalls durch ein anderes eine grosse Rolle. Nach den Principien, welche wir im Capitel über das latente Bild darlegten, bilden sich bei der einseitigen Belichtung eigenartige Gruppierungen der Moleküle in den Molekülcomplexen: Silberchlorürmoleküle resp. solche von metallischem Silber sind mit unveränderten Chlorsilbermolekülen eng verbunden und bilden gewissermassen ein Individuum.

Dies kann unter Umständen die Eigenschaften eines galvanischen Elementes annehmen.

Stellt man einen Eisenstab in eine Kupfervitriollösung, so entstehen zwischen den an der Oberfläche des Metalls

befindlichen Verunreinigungen und dem reinen Eisen galvanische Ströme. Der Electrolyt wird zersetzt: metallisches Kupfer wird niedergeschlagen; das Eisen geht in Lösung über. Da das Kupfer in der Flüssigkeit electronegativ gegen Eisen ist, so bilden sich neue Ströme, die durch die Lösung vom Eisen zum gefällten Kupfer gehen, und auf letzterem immer von neuem Kupfer niederschlagen. d'Arcet beobachtete, dass ein Stahlstab, der neben einer mit Silbersulfatlösung gefüllten Flasche lag, sich nach einiger Zeit in einen gleichgestalteten Stab von reinem Silber verwandelt hatte. Durch einen Sprung in der Flasche war die Silberlösung ganz allmählig zu dem Stab hingeflossen und hatte sich an demselben zersetzt.

Die Verunreinigungen leiten den Process ein. Vollkommen reines Eisen würde obige Eigenschaften nicht haben. Chemisch reines Zink löst sich fast nicht in Säuren, wie die Zinkographen schon oft beobachtet haben werden. Verunreinigt man es aber mit einem Tropfen der Lösung eines stärker electronegativen Elementes, z. B. Platinchlorid, so geht die Auflösung bis 150 mal rascher vor sich. —

Fein vertheiltes metallisches Silber wird in der Lösung eines Goldsalzes nicht durch Gold ersetzt. Im unfixirten photographischen Bilde tritt jedoch diese Substitution ein: es wird vergoldet. Jedenfalls ist es die Berührung von Substanzen, entsprechend den Verunreinigungen im löslichen Zink oder Eisen, welche dies Verhalten bedingen. Die organischen Bindemittel können in dieser Weise nicht wirken: metallisches Silber, fein vertheilt in Gelatine, Collodion oder Aehnlichem, wie bei den fixirten Negativen, lässt sich nicht direct durch Gold substituiren. Da-

gegen kann das in dem unfixirten Abdruck befindliche, vom Licht nicht veränderte Chlorsilber obige Functionen versehen.

Belichtet man ein Stück Chlorsilberemulsion, welche eben erstarrte, und berührt dann eine belichtete und eine unbelichtete Stelle mit je einem Platinbleche, die mit einem Galvanometer verbunden sind, so geht ein (positiver) Strom vom belichteten Theil durch den Draht zum unbelichteten Theil. Da das Licht nur von einer Seite gewirkt hat, bestehen also in der photographischen Schicht sehr vollkommene galvanische Elemente. Sie sind gebildet einerseits durch das metallische Silber oder Chlorür, jedenfalls chlor-ärmere belichtete Salz, und andererseits durch das unveränderte Chlorid.

Werden diese Elemente in eine Lösung von Goldchlorid gebracht, so wird das metallische Silber, resp. Chlorür, durch Bildung des Chlorids entfernt. Daher setzt sich metallisches Gold auf dem Chlorsilber nieder, den Platz des metallischen Silbers einnehmend.



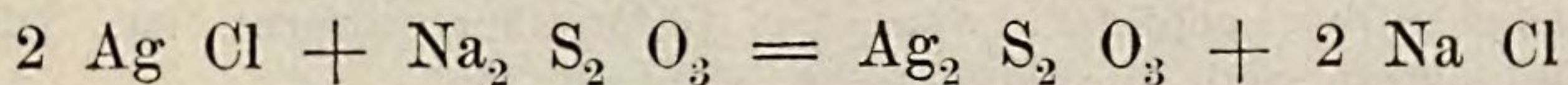


Das Tonfixirbad.

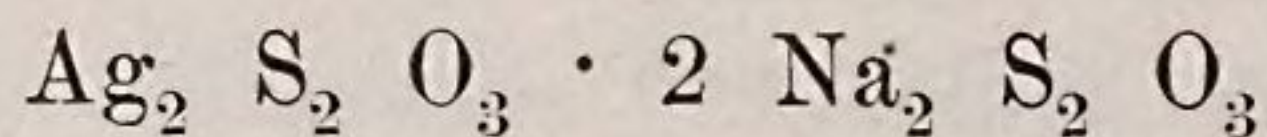
Tonen und Fixiren der auscopirten Chlorsilberbilder kann man in einem Bade vornehmen. Der Abdruck wird ungewaschen in das combinirte Bad gelegt, welches in seiner einfachsten Form aus einer Mischung von unterschwefligsaurem Natron und Chlorgold besteht. Er wird darin zuerst hellgelb, indem das Fixirnatron seine Wirkung ausübt. Dann nimmt er langsam den gewöhnlichen Photographieton an: er wird vergoldet. Nachdem die Salze gründlich ausgewaschen sind, ist das Bild fertig.

Das Arbeiten hiermit ist also viel einfacher als das mit dem „getrennten Verfahren.“ Namentlich bei den Amateur-Photographen ist es sehr stark in Gebrauch. Weniger bei den Fachphotographen, welche die etwas grössere Arbeit mit dem getrennten Verfahren nicht scheuen, weil sie hierbei weniger Gold brauchen, schönere Töne erzielen und eine grössere Haltbarkeit der Abdrücke erwarten.

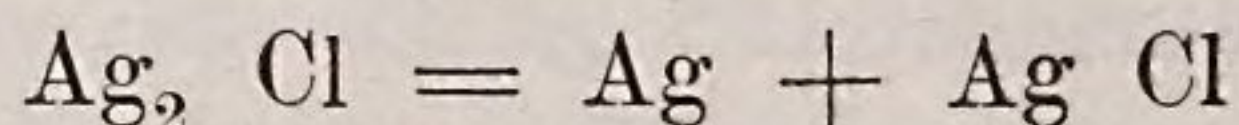
Die chemischen Vorgänge des Vergoldens und Fixirens sind dieselben bei beiden Processen: das vom Lichte nicht zersetzte Chlorsilber tritt mit dem unterschwefligsauren Natron in Doppelzersetzung



das unterschwefligsaure Silber löst sich im überschüssigen unterschwefligsauren Natron unter Bildung des Doppelsalzes



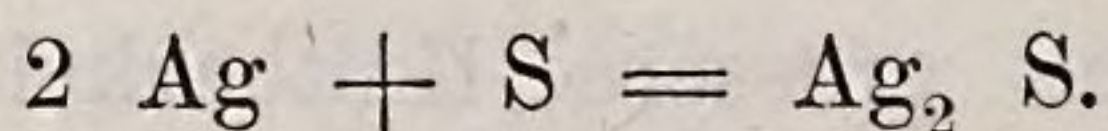
das Silberchlorür wird zersetzt



und bei der Substitution des metallischen Silbers durch metallisches Gold spielen wahrscheinlich dieselben galvanischen Processe eine Rolle, wie beim gewöhnlichen Tonverfahren *).

Aber ein principieller Unterschied besteht doch zwischen beiden Verfahren. Nimmt man das Tonen und Fixiren in getrennten Bädern vor, so musste zuerst das salpetersaure Silber durch Waschen entfernt werden. Das unterschwefligsaure Natron kommt also nur in Berührung mit Chlorsilber, metallischem Silber und Gold. Legt man dagegen das ungewaschene Bild in das Tonfixirbad, so muss das unterschwefligsaure Natron mit salpetersaurem Silber und andern Substanzen in Reaction treten, welche es unter Schwefelausscheidung zu zersetzen vermögen.

Dieser Schwefel vermag nun im Entstehungszustande dem Silber eine andere Färbung zu geben: das Bild zu tonen. Es entsteht dabei das schwarze Schwefelsilber



Diese Schwefeltonung, welche man natürlich auch mit unterschwefligsaurem Natron allein erzeugen kann, tritt beim Tonfixirbade gleichzeitig mit der Goldtonung ein.

*) Da die Goldtonung schon gleichzeitig mit dem Fixiren beginnt, hat sich eine dünne Haut von metallischem Gold auf dem metallischen Silber gebildet, wenn das Chlorsilber entfernt ist. Diese Combination stellt ein galvanisches Element dar.

In einem frischen Bade mit einer genügenden Menge Chlorgold wird letztere überwiegen. Dagegen findet bei einem alten gebrauchten Bade hauptsächlich Schwefeltonung statt. Eine unschöne grünliche Färbung der Halbschatten ist für diese charakteristisch.

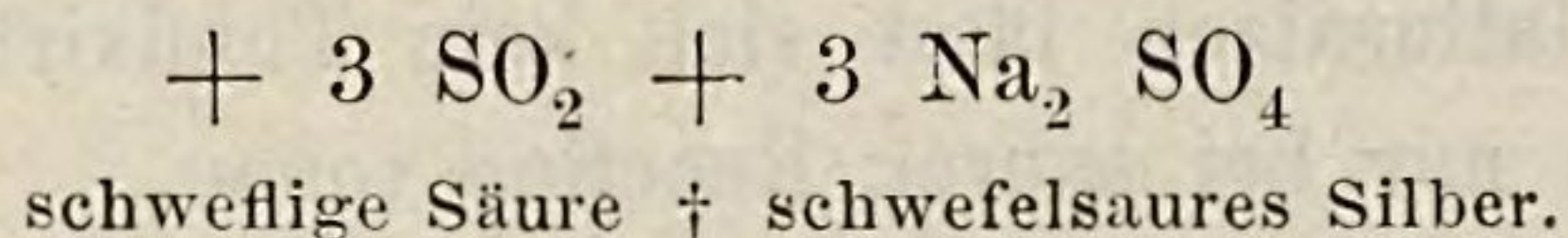
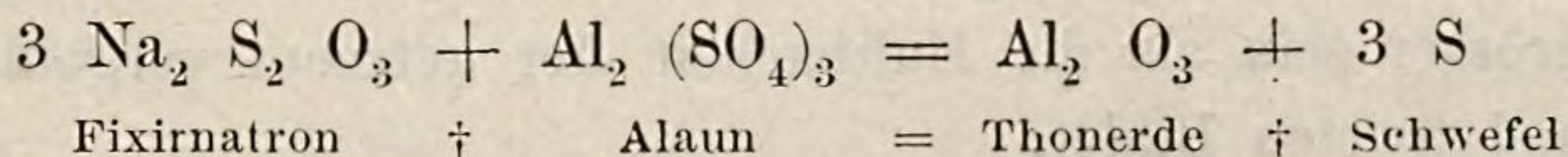
Schwefelsilber ist nicht so widerstandsfähig gegen Reagentien, wie das metallische Silber. Es vermag aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen und damit schwefelsaures Silber zu bilden:



Schwefelsaures Silber ist farblos. Die mit Schwefel getonten Bilder müssen also unter ungünstigen Umständen ausbleichen. In dem Capitel über die Haltbarkeit der Silberbilder werden wir dies genauer untersuchen.

Dem Tonfixirbad wird gewöhnlich noch Rhodanammon zugefügt, um die Goldtonung zu beschleunigen. Da dieses schädlich auf die Leimung des Papiers wirkt, oder bei Gelatine-(Aristo)-Bildern die Schicht zu sehr erweichen würde, wird ein Zusatz einer solchen Substanz gemacht, welche den Leim härtet. Ein solches Gerbemittel ist der Alaun.

Alaun ist schwefelsaure Thonerde (Aluminiumsulfat): $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$. Es reagirt stets sauer und zersetzt daher das unterschweflige Natron



Da die Schwefelausscheidung nur sehr langsam erfolgt, muss man das frisch angesetzte Bad Tage lang stehen: reifen lassen, ehe man es benutzt, sonst würde man eine fast vollkommene Schwefeltonung zu erwarten haben.

Die Zusammensetzung des Tonfixirbades ist:

Wasser	1 Liter
Unterschwefligsaures Natron .	175 g
Alaun	20 g
Rhodanammon	10 g

Wenn sich nach 8tägigem Stehen der Schwefel abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit filtrirt und 1 g Chlorgoldlösung, gelöst in 100 ccm Wasser, zugesetzt.

Durch ein Verfahren, welches allerdings etwas umständlicher ist, kann man sich beim Arbeiten mit dem Tonfixirbad vor der Schwefeltonung schützen. Nämlich dadurch, dass man die Bilder vorher mit Wasser gut auswäscht. Dass das Tönen hierbei fast die doppelte Zeit erfordert, kann nicht als ein Nachtheil angesehen werden, denn es erleichtert die Controlle, wenn man viele Bilder gleichzeitig im Bade liegen hat. Die reine Goldtonung gibt den Bildern eine erheblich bessere Färbung, als man sie gewöhnlich mit dem combinirten Verfahren erzielt. Die Haltbarkeit solcher Drucke ist nicht allein grösser als diejenige von Abdrücken, welche ungewaschen in das Tonfixirbad gelegt wurden, sondern sie muss auch grösser sein als die Haltbarkeit der getrennt vergoldeten und fixirten Bilder.

Mit Platinsalzen lässt sich kein Tonfixirbad ansetzen, weil diese nur bei saurer Reaction tonen.

In einer Mischung von Thiosinamin und Chlorgold lassen sich Chlorsilberdrucke leicht fixiren und tonen. Zum Gerben wird der Lösung etwas Alaun zugesetzt. Ausserdem kann man die Tonung durch Zusatz von Säure beschleunigen. Dem Waschwasser muss etwas Säure oder Alaun zugesetzt werden, weil es durch seinen Kalkgehalt alkalisch reagirt.





Wachsende Moleküle.

Drei Processe haben wir beschrieben, welche leicht unter einen Gesichtspunkt gebracht werden können, obgleich sie anscheinend vollkommen verschieden sind: das Reifen der Bromsilber-Emulsion, die physikalische Entwicklung mit nascirendem Silber und die Schwefelausscheidung des Tonfixirbades.

Während wir sonst bei den chemischen Reactionen einen Niederschlag sofort nach dem Zusammengiessen der beiden Lösungen eintreten sehen, ist der Process hier oft erst nach Stunden oder Tagen zu Ende.

Das Reifen der Bromsilbergelatine-Emulsion besteht darin, dass die einzelnen Bromsilbermoleküle, welche in der Gelatine mit Bromkalium und Silbernitrat erzeugt worden waren, sich allmählig zu grösseren Molekülcomplexen vereinigen. Eder hat angegeben, dass das Korn in 5 Tagen von 0,0008 mm auf 0,003 mm Durchmesser wächst. In 14 Tagen bildeten sich sogar Klumpen von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Bromsilber ist zwar ein amorpher Körper, aber seine Moleküle haben doch die Eigenschaften der crystallinischen Körper, sich zu grösseren Gruppen zu vereinigen.

Wässrige Gelatinelösung ist ein Lösemittel für Bromsilber. Es entsteht allerdings nur eine Pseudolösung: die

Bromsilbermoleküle sind auseinander gerissen und schweben so in der Flüssigkeit. Während aber die meisten Flüssigkeiten bei höherer Temperatur einen Körper besser lösen, als bei niederer Temperatur, ist es hier umgekehrt. Um der Emulsion eine grössere Empfindlichkeit zu verleihen, wird sie erwärmt. Sobald sie zu grobkörnig wird, lässt man sie erstarren und verhindert so das Ausfallen des Bromsilbers.

Jedem, der ein Tonfixirbad selber ansetzte, wird die langsame Bildung und Ausscheidung des Schwefels bekannt sein. Nach dem Zusammengiessen des gelösten unterschwefligsauren Natrons und Alauns muss das Bad immer 8—10 Tage „reifen.“ Versucht man vorher zu filtriren, so geht der noch zu fein vertheilte Schwefel mit der Flüssigkeit durch das Papier; erhielt man aber durch Benutzung eines sehr dichten Filters ein klares Filtrat, so tritt in diesem nach einiger Zeit wieder neue Schwefelausscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure ein.

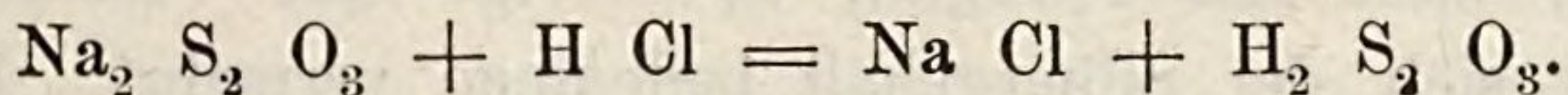
Foussereau (C. R. CIV. p. 1842) hat die Reactionszeit bei einer angesäuerten Lösung von unterschwefligsaurem Natron eingehend studirt. Seine Methode beruht darauf, dass diese Lösung einen electrischen Strom um so schlechter leitet, je weiter die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons vorgeschritten ist. Es zeigte sich, dass in einer Mischung, welche $\frac{1}{12}$ Aequivalent von jedem der beiden Reagentien enthielt, und die schon in den ersten Augenblicken sich trübte, der electrische Widerstand anfangs sehr schnell wuchs, dann immer langsamer. Aber erst nach etwa 10 Tagen ist ein Grenzwert erreicht, der $\frac{3}{2}$ des ursprünglichen Widerstandes beträgt. Ob die Zersetzung der unterschwefligen Säure anfangs keine voll-

ständige ist, wie Fousserieau meint, oder ob die Verringerung der Leitfähigkeit bedingt ist durch die Vereinigung der Schwefelmoleküle zu grösseren Complexen, was eine Verminderung der Moleküle in der Lösung zur Folge hat, wollen wir hier nicht untersuchen. Jedenfalls ist das Resultat für die Praxis das gleiche

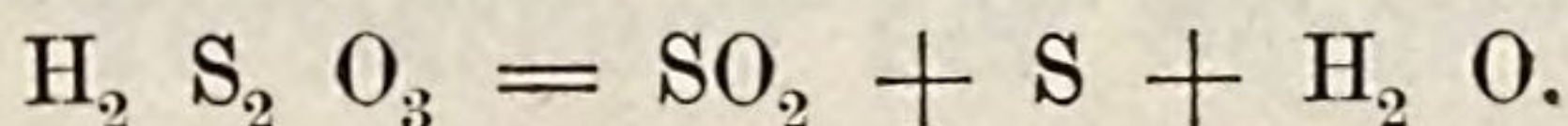
Wichtig für den Photographen ist ferner die Beobachtung Fousserieau's, dass die älteren Schwefelcomplexe rascher zu wachsen vermögen, als die neugebildeten. Setzt man nämlich dem frisch bereiteten Gemisch von unterschwefligsaurem Natron und Säure $\frac{1}{13}$ seiner Masse von einer alten Mischung gleicher Zusammensetzung zu, die bereits verändert ist, so erfolgt die Zunahme des Widerstandes in den ersten Tagen etwa fünfmal schneller, als sie ohne diesen Zusatz ist. Bei Zusatz von $\frac{1}{26}$ alter Mischung wird die ursprüngliche Schnelligkeit der Veränderung noch dreimal grösser, und eine Beschleunigung ist selbst noch merklich bei einem Zusatz von $\frac{1}{100}$. Der bereits gebildete, in der veränderten Flüssigkeit schwebende Schwefel beschleunigt also durch seine Anwesenheit die Ausscheidung von neuem Schwefel. Fousserieau verglich seine Wirkung mit der eines Crystals in einer übersättigten Lösung. Fein gepulverter octaëdrischer Schwefel der Flüssigkeit zugesetzt, scheint eine gleichsinnige, aber viel weniger merkliche Wirkung zu haben. — Dieselbe Beschleunigung der Reaction konnte ich bei einem Ansatz von Tonfixirbad beobachten.

Diese letzteren Beobachtungen sprechen für die physikalische Erklärung: die Schwefelbildung tritt schon bald nach der Ansäuerung des unterschwefligsauren Natrons ein, aber das Aneinanderlegen der Moleküle erfordert

lange Zeit. Die chemische Theorie lässt aus dem Fixirnatron erst unterschweflige Säure frei werden



Diese ist sehr unbeständig und zerfällt in schweflige Säure und Schwefel



Es ist aber unwahrscheinlich, dass freier Schwefel die Zersetzung der unterschwefligen Säure begünstige.

Wie bei dieser Reaction eine Anhäufung der Schwefelmoleküle auf den grösseren Schwefelcomplexen stattfindet, so geschieht es bei der physikalischen Entwicklung mit dem metallischen Silber. Wird dies aus der Lösung des salpetersauren Salzes reducirt, so bleiben die Atome oder die einfachen Moleküle desselben zuerst in der Flüssigkeit schweben. Sie bilden damit eine Emulsion, eine colloidale Lösung. In dem Chlorsilberdruck sind an den belichteten Stellen grössere Silberkerne entstanden, auf welchen sich das Silber der Flüssigkeit condensirt.

Diffusionserscheinungen veranlassen, dass die Mischung des Silbernitrats mit dem reducirenden Körper nur ganz allmählig erfolgt. Der Entwickler muss zuerst in die Gelatine oder beim nassen Negativverfahren in das Colloid dringen. Das Silber bleibt deshalb längere Zeit im status nascendi und bewahrt so seine entwickelnde Kraft.

Eine solche Ablagerung erfolgt nicht allein auf belichtetem Chlor- oder Jodsilber, sondern auch auf metallischem Silber, welches fein vertheilt in Papier, Gelatine usw. eingebettet ist.

Tränkt man also ein fixirtes Silberbild — gleichgültig ob Positiv oder Negativ — zuerst mit salpetersaurem Silber, dann mit Pyrogall, so erfolgt eine Verstärkung, indem sich der Silbergehalt bedeutend vermehrt. Es ist dabei gleichgültig, ob das Silberbild mit Gold oder Platin getont war. Auch solche Bilder, welche allein aus Platin bestehen, lassen sich auf diese Weise verstärken.





Verstärkung der Negative.

Obgleich man bei der chemischen Entwicklung in hohem Masse einen Fehler bei der Belichtung auszugleichen vermag, kommen doch oft genug Negative vor, welche keine genügenden Contraste aufweisen. Man verstärkt sie dann nach dem Fixiren.

Einen dieser Processe — die Silberverstärkung — haben wir am Schluss des letzten Capitels besprochen. Hier häuft sich das Silber an den schwarzen Stellen des Negativs an und zwar an den dunkelsten Stellen viel stärker als an den weniger dunkeln. Man erhält eine intensive Verstärkung. Das Verfahren eignet sich sowohl für fertige Bromsilbergelatine-Negative, wie für solche auf Jodsilbercollodion. War das Fixirnatron nicht sehr sorgfältig aus der Platte herausgewaschen, so bewirkt dies eine Reduction des Silbernitrat in der ganzen Schicht. Man erhält Rothscheier. Aus diesem Grunde hat das Verfahren nicht viel Anwendung in der Praxis gefunden.

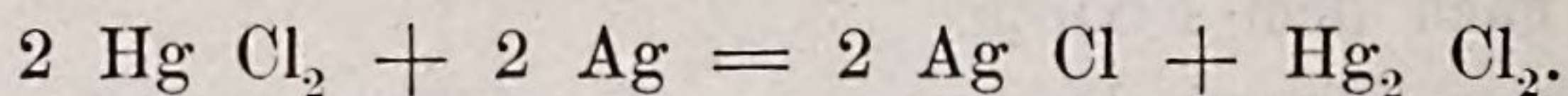
Ziemlich allgemein verwendet wird dagegen die Quecksilberverstärkung. Hier wird die färbende Substanz, welche das Negativ bildet, nicht durch Silberzufuhr vermehrt, sondern durch metallisches Quecksilber:

Die fertige, gut ausgewaschene Platte wird in einer Lösung von Quecksilberchlorid gebleicht und nach Ent-

fernung des überschüssigen Quecksilberchlorids (durch Wasser) wieder geschwärzt, indem man sie mit dem gewöhnlichen Eisenoxalat-Entwickler behandelt. Die Contraste haben sich dann stark vermehrt.

Die Bleichung des vorher schwarzen Silberbildes beruht darauf, dass das Quecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors an das metallische Silber abgibt. Quecksilberchlorid ist ein farbloses crystallinisches, sehr giftiges Salz, welches auch unter dem Namen Sublimat bekannt ist. Es ist im Wasser löslich. Seine Zusammensetzung ist Hg Cl_2 .

Lässt man dieses Salz auf fein vertheiltes metallisches Silber wirken, so führt es dasselbe in Chlorsilber über



Gleichzeitig entsteht die niedere Chlorverbindung des Quecksilbers: das Quecksilberchlorür oder Calomel $\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$. Da es in Wasser nicht löslich ist, wird es nur dort zu finden sein, wo Chlorsilber entstanden ist. Es bildet mit diesem ein Doppelsalz: Quecksilberchlorür und Chlorsilber bilden einen Molekülcomplex.

Bei der Schwärzung durch Eisenoxalat wird das Quecksilberchlorür ebenso zu Metall reducirt, wie das Silberchlorür oder Silberbromür beim gewöhnlichen Entwicklungsprocess. Damit ist der Process jedoch noch nicht beendet. Wir sehen vielmehr, dass auch das Chlorsilber — selbst dann, wenn man es nicht belichtet hatte — reducirt wird. Der Vorgang ist derselbe wie derjenige, welchen wir für die Entwicklung einer gereiften Bromsilbergelatineplatte angenommen haben:

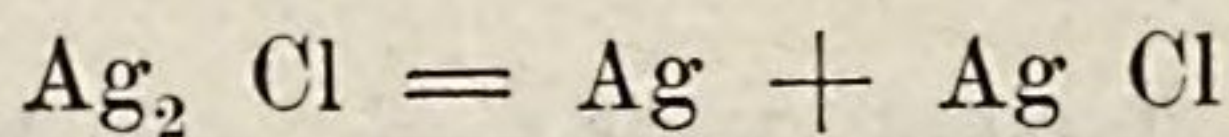
Das aus dem Quecksilberchlorür entstehende Quecksilber reagirt im status nascendi mit dem benachbarten

Chlorsilber, indem es diesem die Hälfte des Chlors entzieht. Es entsteht Silberchlorür und Quecksilberchlorür. Beides wird dann vom Entwickler vollkommen zu Metall reducirt.

Zu jedem Atom Silber hat sich jetzt im Negativ ein Atom Quecksilber gesellt. Die Contraste des Bildes sind also stark vermehrt. (Wir dürfen nicht sagen: verdoppelt, weil das Quecksilber nicht ganz so undurchlässig für das Licht ist, wie das Silber).

Um einen geringeren Grad der Verstärkung zu erhalten, brauchten wir das Negativ nicht ganz zu bleichen: das Silber nicht vollständig in Chlorsilber über zu führen. Zur Reduction kann man statt des Eisenoxalats auch andere (chemische) Entwickler benutzen, z. B. das alkalische Pyrogall. Die chemischen Vorgänge sind dann genau dieselben.

Aber auch solche Substanzen, welche das Silberchlorür allein nicht zu reduciren vermöchten, können dies bei Gegenwart des Quecksilberchlorürs. So Ammoniak und schwefligsaures Natron. Zuerst wird von diesen das Quecksilberchlorür in Metall verwandelt, dies wirkt im status nascendi auf das Chlorsilber und unterstützt dessen Reaction. Die Verstärkung mit diesen ist jedoch nicht so energisch, wie diejenige mit Eisenoxalat, weil ein Theil des Silbersalzes in Lösung geht. Denn Ammoniak sowohl wie schwefligsaures Natron sind Fixirmittel, welche das Silberchlorür zerlegen:

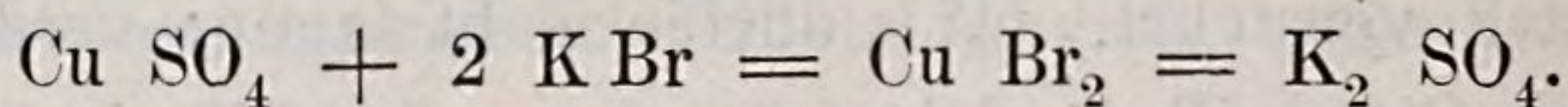


und das letztere lösen.

Bei einem Verfahren, welches Stolze empfohlen hat, sind die chemischen Vorgänge wahrscheinlich analog. Das

fertige Negativ wird mit Bromkupfer gebleicht und mit alkalischem Hydrochinon oder Pyrogall wieder geschwärzt. Das Bild ist dann wesentlich verstärkt.

Die Bromkupferlösung (Kupferbromid) stellt man sich her durch Mischen von Kupfervitriol (schwefelsaurem Kupfer) und Bromkalium:



Fein vertheiltes Silber wird hierdurch in Bromsilber verwandelt. Das in Wasser schwer lösliche Kupferbromür, welches hierbei entsteht, gibt wahrscheinlich bei der Reduction durch den Entwickler ähnlich wie das Quecksilberchlorür einen neuen Bestandtheil des Bildes. Jedoch sind die Vorgänge noch nicht genau genug untersucht, um dies mit Bestimmtheit behaupten zu können.

Dieselbe Unklarheit herrscht bezüglich des Verstärkungsverfahrens mit Bromkupfer und Silbernitrat. Behandelt man nämlich das mit Bromkupfer in Bromsilber übergeführte Silberbild nicht mit einem Reduktionsmittel, sondern mit einer Silbernitratlösung, so tritt eine Verstärkung ein, welche ganz bedeutend grösser ist, als die mit dem oben beschriebenen Verfahren erreichbare. Das in der Schicht enthaltene Kupferbromür wirkt zunächst reducirend auf das Silbernitrat. Aus diesem lagert sich also metallisches Silber auf dem Bilde ab. Weshalb aber auch das Bromsilber zu Metall reducirt wird, vermögen wir noch nicht anzugeben.

Bei diesem letzten Verfahren sowohl wie bei der (physikalischen) Verstärkung mit nascirendem Silber muss die Platte vollkommen von Fixirnatron befreit sein; sonst tritt Rothscheier ein. Ueberhaupt ist das Arbeiten hier-

mit noch nicht ganz sicher. Hat man ein werthvolles Negativ bedeutend zu verstärken, so empfiehlt es sich eher, die Quecksilberverstärkung mehrmals hintereinander vorzunehmen. Wie sich die Kraft des Bildes durch Zufuhr von metallischem Quecksilber vermehrt, wird verständlich, wenn man bedenkt, dass das einmal in den metallischen Zustand übergegangene Quecksilber von dem Quecksilberchlorid nicht entfernt wird.

Einige andere Verstärkungsverfahren, welche darauf beruhen, dass ein Farbstoff in der Schicht erzeugt wird, werden erst bei Besprechung der Lichtpausverfahren verständlich werden.

Um zu dichte Negative abzuschwächen, behandelt man sie zuerst wie die zu verstärkenden Bilder, d. h. man führt das metallische Silber durch kurzes Baden in Bromkupfer zum Theil in Bromsilber, oder durch Baden in Quecksilberchlorid, Eisenchlorid oder Kupferchlorid zum Theil in Chlorsilber über. Löst man dies dann in unterschwefligsaurem Natron auf, so bleibt nur das Silber noch in der Schicht zurück, welches von dem Brom- oder Chlorsalz nicht angegriffen worden war.





Die Haltbarkeit der Silberbilder.

Silber ist zwar ein Edelmetall, d. h. es oxydirt sich (rostet) nicht wie das Eisen beim Liegen an der Luft und ist gegen die meisten chemischen Reagentien sehr widerstandsfähig. Trotzdem ist die Haltbarkeit der Silberdrucke nicht unter allen Umständen eine vollkommene. Die Copien bleichen zuweilen aus.

Zunächst ist zu beachten, dass sich das Silber — namentlich bei den auscopirten Chlorsilberbildern — in äusserst feiner Vertheilung befindet. Auch die Menge ist sehr gering. Davanne schätzt den Gehalt an metallischem Silber in einem 100 qcm grossen Stücke copirten und fixirten Albuminpapiers auf 0,003 g.

In diesem Zustand des Silbers — wie ihn das auscopirte und fixirte Chlorsilberbild aufweist, wird dasselbe von vielen Chemikalien angegriffen, welche auf eine compacte Silbermasse ohne Einfluss sein würden. Von denjenigen Verbindungen, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen in den Abdruck hineingelangen können, wirkt das unterschwefligsaure Natron am schlimmsten.

Spuren desselben können im Papier zurückbleiben, wenn man nach dem Fixiren nicht lange genug gewaschen hatte. Dicke Papiere halten es fester als dünne.

Unter dem gleichzeitigen Einfluss des Luftsauerstoffs vermag es das Metall in eine Schwefelverbindung überzuführen. Das Bild wird heller und bleicht schliesslich ganz aus. Ueber die Natur der entstehenden Verbindung ist noch nichts Bestimmtes bekannt.

Das wenige Gold, welches bei der Behandlung mit getrenntem Ton- und Fixirbad ins Bild gelangte, vermag diese Vergilbung nicht zu verhindern. Bei dem chemisch entwickelten Bromsilbernegativ und dem physikalisch entwickelten Chlorsilberbild sind die Umstände viel weniger ungünstig, als bei dem auscopirten Abdruck. Das Silber ist dort bedeutend grobkörniger als hier, und deshalb lange nicht so empfindlich. Man hört fast niemals Klagen über das Verderben von Negativen.

Aehnlich ist es mit jenen Bildern, welche beim Fixiren eine Schwefelung erfuhren. Das schwarze Schwefelsilber oxydirt sich unter dem Einflusse der Luft zu Silbersulfat



welches hellgelb gefärbt ist. Bei Negativen kommt diese Schwefeltonung nicht vor, weil sie keine Säure in das Fixirbad bringen. Physikalisch (mit nascirendem Silber) entwickelte Chlorsilberdrucke sind wegen ihrer Grobkörnigkeit auch hier vor dem Verderben mehr bewahrt. Vor mehr als 40 Jahren wurde ausschliesslich mit angesäuerten Fixirbädern (also durch Schwefelung) getont. Sehr viele von diesen Bildern haben noch bis heute ihre volle Kraft bewahrt, weil man sie vorher entwickelt hatte.

Beim Arbeiten mit getrenntem Ton- und Fixirbad kann man vor der Schwefelung sicher sein, wenn das Goldbad alkalisch war. Die sauer reagirenden Rhodangoldbäder

müssen aber vor dem Fixiren von dem Abdruck gut abgewaschen werden. Wenn man Chlorsilberbilder gut ausgewaschen hatte, ehe man sie in das combinirte Tonfixirbad brachte, braucht man auch hier keine Bildung von Schwefelsilber zu befürchten.

Aus einem andern Grunde glauben wir sogar denjenigen Copien, welche auf diese Weise mit dem Tonfixirbad fertiggestellt worden waren, eine grössere Haltbarkeit zuschreiben zu dürfen, als denjenigen, welche getrennt getont und fixirt wurden. Wir stützen uns dabei auf dieselben Thatsachen, welche wir schon zu unserer Theorie des Tonprocesses verwertheten:

Lässt man Licht nach der in der Praxis gewöhnlichen Methode ausschliesslich von einer Seite auf die lichtempfindliche Substanz wirken, so wird der Complex von Chlorsilber- und Silbernitrat-Molekülen nur an der Seite zu Chlorür reducirt, welche dem Lichte zugewendet ist. Figur I zeigt einen solchen Molekülcomplex.

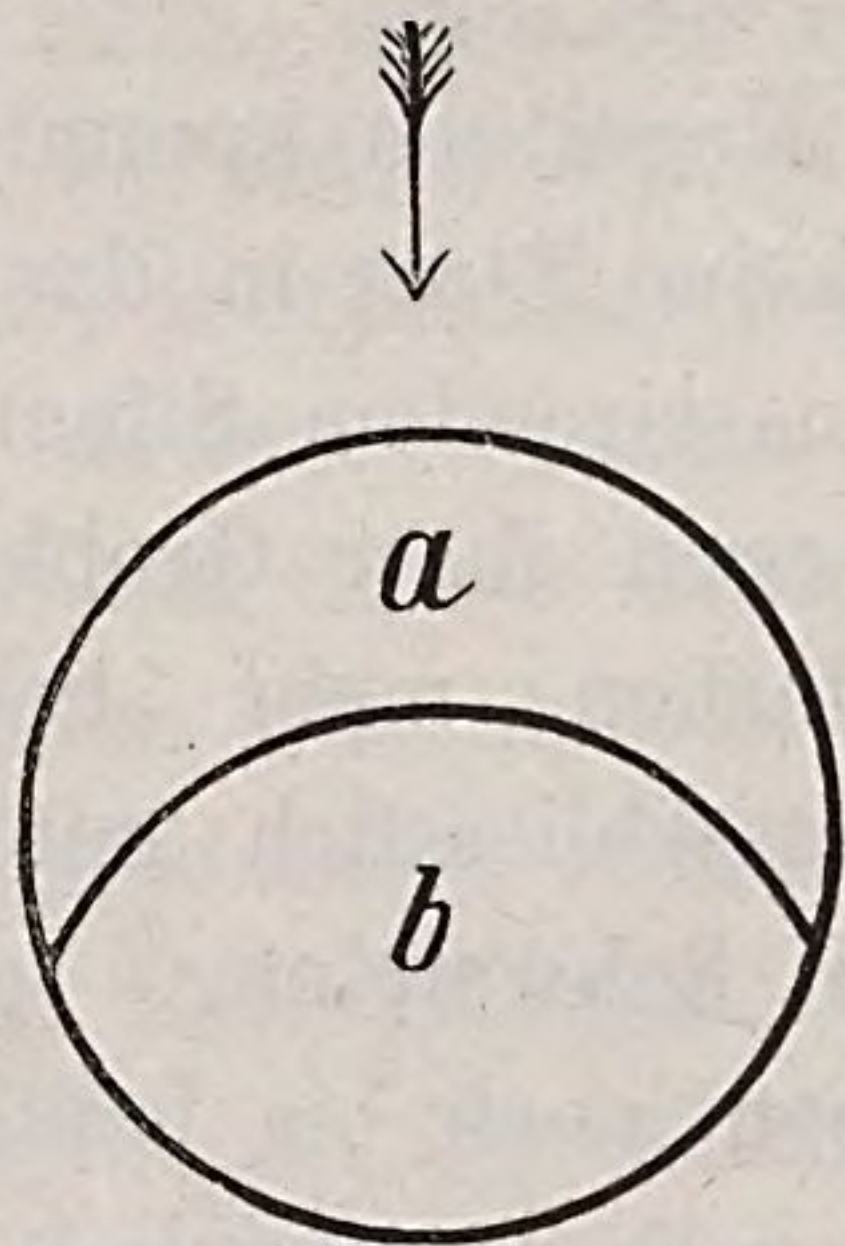


Fig. I.

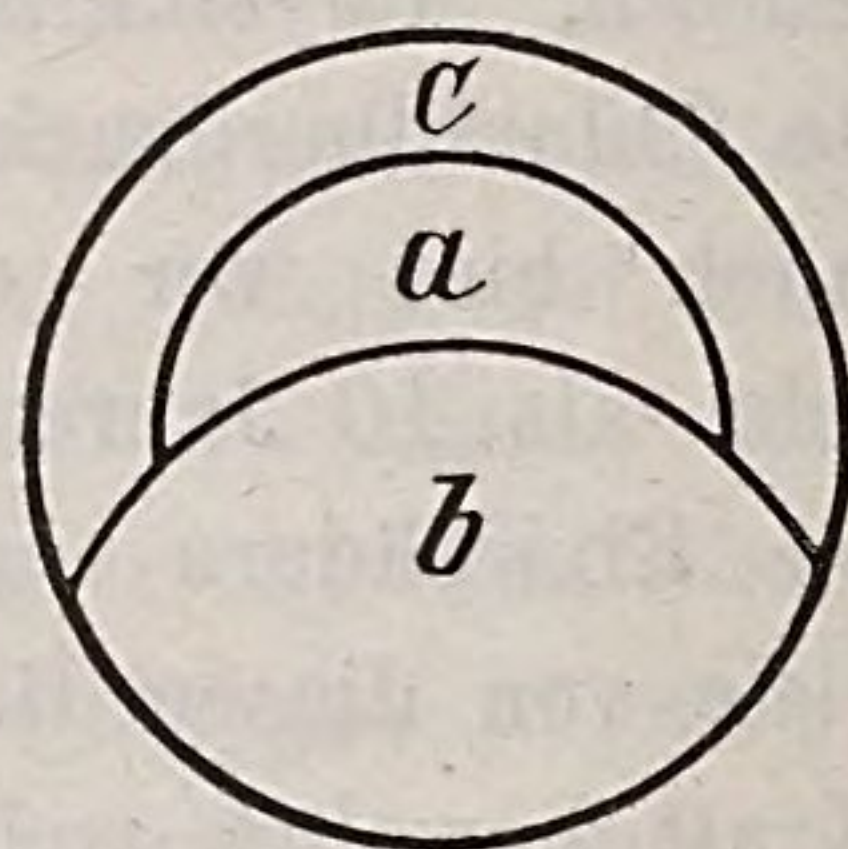


Fig. II.

Die Seite a, welche dem Lichtstrahl zugewandt war, besteht aus einer chlorärmeren Silberverbindung. Da sie

sich dem Chlorgold gegenüber wie metallisches Silber verhält, wollen wir hier der Einfachheit halber annehmen, sie sei reines Metall. Die abgewandte Seite b ist unverändertes Chlorsilber.

Der Umstand, dass wir hier also keinen einheitlichen Körper vor uns haben, spielt eine grosse Rolle beim Vergoldungsprocess. Schon früher haben wir darauf hingewiesen, dass der Ag-Ag Cl-Complex die Rolle eines galvanischen Elementes versieht. Dadurch ferner, dass die Goldlösung auf einer Seite nicht direct mit dem metallischen Silber in Berührung kommen kann, kommt die in Figur II dargestellte Structur des getonten Bildes zu Stande; b ist das unveränderte Chlorsilber, c das neu eingetretene metallische Gold und a metallisches Silber, welches nicht durch Gold substituirt wurde. Wie Davanne und Girard 1863 nachgewiesen haben, tritt nämlich die Substituierung des Silbers durch Gold unter gewöhnlichen Umständen niemals vollständig ein. Die Vergoldung geht in diesem Falle ebenso wenig durch die ganze Masse, wie beim Eintauchen einer Platte aus metallischem Silber in eine Goldlösung. Das Verhältniss zwischen dem unveränderten Silber und dem neu eingetretenen Golde ist gewöhnlich 3 zu 1. Erst nach 30stündiger Einwirkung des Goldbades auf ein Eiweissbild sank der Silbergehalt auf $\frac{1}{3}$ des Goldgehaltes.

Wird dann das Bild fixirt, also die Chlorsilberseite des Molekülcomplexes weggenommen, so bleibt die in Figur III gezeigte Platte übrig, deren obere Seite c aus Gold, und deren untere Seite a aus Silber besteht.

Ganz anders sind dagegen die Verhältnisse, wenn die Vergoldung erst nach Entfernung des unveränderten Chlor-

silbers vorgenommen wurde. In diesem Fall wirkt die Goldlösung von allen Seiten gleichmässig auf das allein übrig gebliebene metallische Silber ein und umhüllt dasselbe mit metallischem Gold.

Letzterer Vorgang tritt ein bei der Verwendung combinirter Tonfixirbäder, oder wenn man das Bild z. B. mit einem Rhodansalze vor dem Tönen vorläufig fixirte.

Die Verhältnisse sind dieselben, wenn das Tönen der Bilder zufällig oder absichtlich mit Schwefel vorgenommen wurde. Die Substitution durch Platin erfolgt gewöhnlich vollkommen. Da diese Bilder kein Silber mehr enthalten (welches das Schwarz des Platins beeinträchtigen würde), fallen natürlich die Strukturverhältnisse weg.

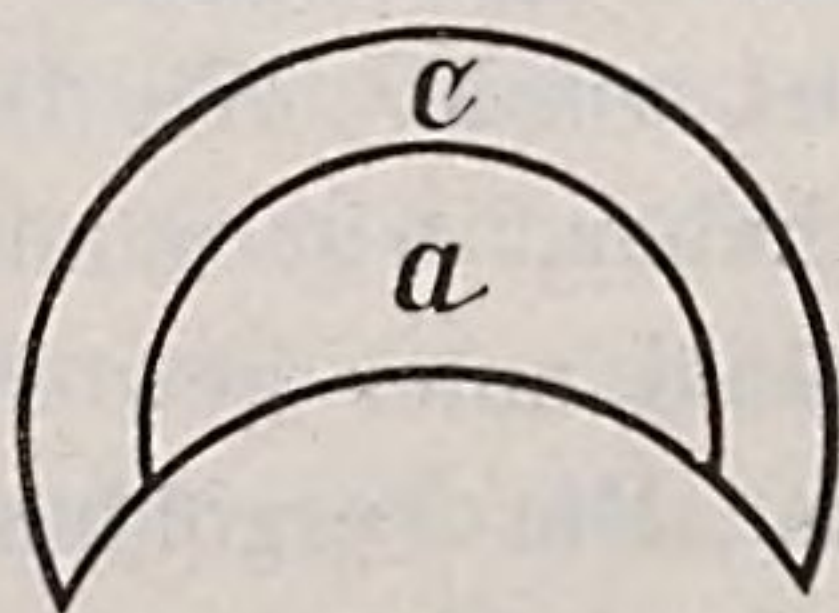


Fig. III.

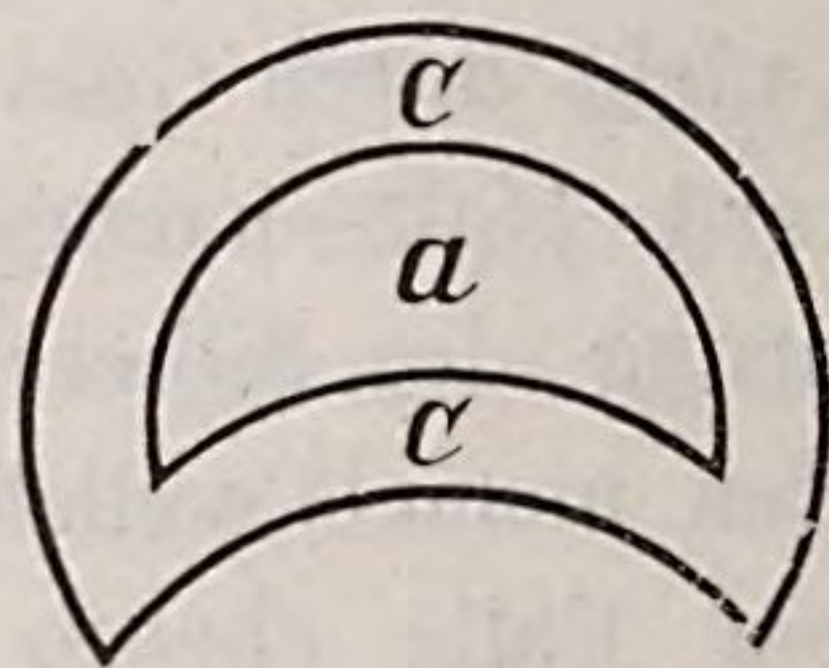


Fig. IV.

Fig. III und Fig. IV zeigen nun zwei principiell verschiedene Zustände des fertigen Bildes an. Bei letzterem sehen wir einen gleichmässig ringsum mit Gold oder Schwefelsilber umgebenen Silberkern, der vollkommen von der Aussenwelt abgeschlossen ist. Bei ersterem liegt dagegen das Silber frei. Bei Figur IV functionirt das Silber nur optisch: zur Verbesserung der Färbung. Gegen äussere chemische Reize ist es aber unempfindlich. Der in Fig. III. angedeutete Complex von zwei verschiedenen

Metallen ist in seiner Umhüllung mit dem Bindemittel der Photographie ein richtiges galvanisches Element.

Dass ein solches Molekular-Element bedeutend activer, viel empfindlicher gegen die chemischen Reize der Atmosphäre sein muss, als ein für die Aussenwelt scheinbar einheitliches Metall (wie es Fig. IV zeigt), muss unbedingt angenommen werden. Daraus folgt dann, dass Chlorsilberbilder, welche erst nach dem Fixiren getont wurden (oder solche, welche, wie viele entwickelten Bilder, überhaupt nicht getont werden) haltbarer sein müssen, als die nachträglich fixirten. —

Hatte man zum Fixiren eine zu schwache oder eine zu lang gebrauchte Lösung von unterschwefligsaurem Natron gebraucht, so kann es vorkommen, dass nicht die leicht lösliche Doppelverbindung von einem Molekül unterschwefligsaurem Silber mit zwei Molekülen unterschwefligsaurem Natron, sondern das schwer lösliche Doppelsalz $\text{Ag}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ entsteht. Auch bei lange fortgesetztem Waschen muss dann ein Theil dieses Silbersalzes im Bilde zurückbleiben. Hierdurch wird ein Vergilben der Weissen veranlasst. In Eiweissbildern können Silberverbindungen leichter zurückbleiben, als in den Collodion- oder Gelatinebildern, weil das überschüssige salpetersaure Silber mit diesem Bindemittel ein schwer lösliches Silberalbuminat gibt. Haddon konnte deshalb vor Kurzem feststellen, dass hierin immer etwa 5% des ursprünglichen Silbergehaltes selbst nach gründlichem Fixiren und Auswaschen zurückbleiben.

Ueberhaupt sind die Eiweissbilder immer etwas mehr als die anderen Druckpapiere dem Verderben ausgesetzt, weil das Albumin etwas Schwefel enthält.

Chlorsilberbilder, welche mit Thiosinamin fixirt und nicht gründlich mit angesäuertem Wasser ausgewaschen worden sind, können unter gewöhnlichen Umständen allerdings sehr haltbar sein. Alkalien vermögen das Bild unter Bildung von gelblichem Schwefelsilber in den Weissen zu verderben. Die Abdrücke werden jedoch nur in seltenen Fällen hiermit in Berührung kommen. Die Verbindung des Thiosinamins mit Silbersalzen ist nicht lichtempfindlich. Mit angesäuertem Thiosinamin und Chlorgold fertiggestellte Abdrücke, welche danach nur einmal mit Wasser abgespült worden waren, zeigten sich nach einem Jahre als vollkommen unverändert.





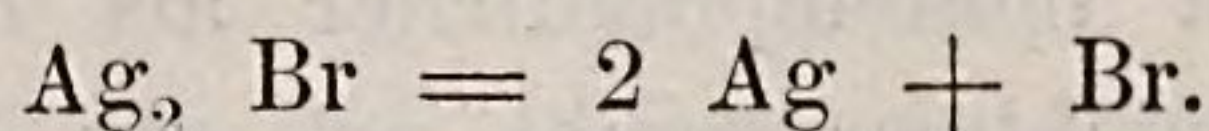
Rückblick.

Da die in diesem Buch vorgetragenen Theorien zum Theil neu sind, ist es nöthig, dass ihr Verhältniss zu den heute herrschenden Anschauungen kurz hervorgehoben werde.

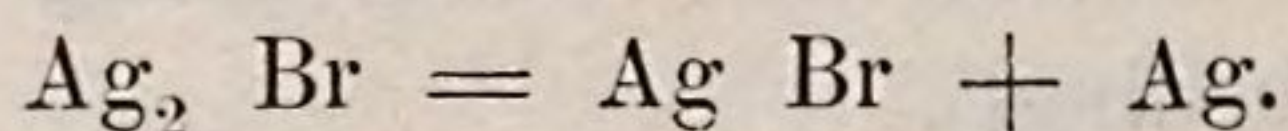
Schnauss hatte zu jener Zeit, als das nasse Collodionverfahren aufkam, eine empfindliche und eine unempfindliche Form des Jodsilbers angenommen. Eine grosse Anzahl exact ausgeführter Untersuchungen zwang ihn damals zu dieser Theorie. Später gab er sie auf, da es sich herausstellte, dass Spuren von freiem Silbernitrat den Character des Salzes ganz veränderten. Vom Bromsilber hat man aber bis heute Aehnliches angenommen. Indem man sich auf Untersuchungen von Stass stützte, unterschied man schwach und stark lichtempfindliche Modificationen des Bromsilbers. Diese Theorie haben wir hier verlassen. Das grobkörnige Bromsilber — lehrten wir nämlich — ist an sich nicht lichtempfindlicher als das feinkörnige. Erst bei der Entwicklung ergibt sich der Unterschied der gereiften und der nicht gereiften Emulsion. (Die Veränderung ihres Verhaltens zu den verschieden gefärbten Lichtstrahlen ist durch eine Veränderung ihres Absorptionsvermögens bedingt).

Die Theorie der physikalischen und der chemischen Entwicklung, der Gold- und der Schwefeltonung und der Quecksilberverschärkung stützen sich auf Beobachtungen, welche an nascirenden Metallen gemacht wurden. Das Atom eines Elementes ist, wie wir früher erklärten, unter gewöhnlichen Umständen immer mit einem oder mehreren anderen Atomen zu einem Molekül verkettet. Nur selten existirt es in ungebundenem Zustand: als freies Atom. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn ein Element aus einer Verbindung ausgeschieden wird. Der Körper befindet sich für kurze Zeit im status nascendi. Seine Eigenschaften sind dann ganz andere geworden: seine Kraft, sich mit andern Elementen zu verbinden, ist erheblich gesteigert. Bei der physikalischen Entwicklung gesellt sich das Silber, welches eben durch den Entwickler aus dem Silbernitrat reducirt wurde, zu den belichteten Silberkernen des Bildes. Entwickelt man chemisch, so schreitet die Zersetzung im Molekülcomplexe dadurch fort, dass das nascirende Silber sich mit dem benachbarten Bromsilber zu Silberbromür verbindet.

Durch diese Annahme, dass auch unbelichtetes Bromsilber zu Metall reducirt werden kann, wird eine Ungenauigkeit in den früheren photographischen Theorien gehoben. Nach diesen wurde nämlich nur das belichtete Bromsilber im Entwickler reducirt:



Das unterschwefligsaure Natron sollte dasselbe Salz dagegen nach der Gleichung zerlegen:



10 Silberbromürmoleküle hätten also bei der chemischen Entwicklung 20 Atome von metallischem Silber in der Schicht zurückgelassen. Beim blossen Fixiren des Bildes sollten dagegen 10 Atome Silber zurückbleiben. Also dort nur doppelt so viel wie hier. Die letztere Theorie: die Zerlegung des Silberbromürs durch unterschwefligsaures Natron war am wenigsten zu bezweifeln. Beobachtungen beim Fixiren der auscopirten Papiere bestätigten sie, und auch von dem latenten Bromsilberbild bleibt etwas übrig, wenn man es sofort mit unterschwefligsaurem Natron behandelt — ohne vorhergehende Entwicklung. Das Räthsel konnte nur dadurch gelöst werden, dass man annahm, auch unbelichtetes Bromsilber könne durch den Entwickler in Metall übergeführt werden, indem die Reduction sich fermentartig fortsetze.

Die früheren electrischen Theorien sowohl des chemisch wie des physikalisch entwickelbaren latenten Silberbildes sind hierdurch überflüssig geworden. Damit wollen wir aber durchaus nicht behauptet haben, dass die Vorgänge im belichteten Complex von Brom- oder Chlorsilbermolekülen principiell verschieden seien von denen in einem galvanischen Element. Wir wollten nur den Namen einer Kraft möglichst vermeiden, deren Wesen bisher so wenig erkannt wurde, wie das der galvanischen Electricität.

Dass durch den einseitigen Einfluss des Lichtes eine eigenthümliche Structur der Chlor- oder Bromsilberkörner in der Schicht entstehe, welche mit der Anordnung der galvanischen Elemente verglichen werden kann, ist nicht zu leugnen. Deshalb haben wir in einem Fall — bei der Theorie des Tonens — doch die electrische Theorie durchgeführt. Sie sollte als Beispiel dieser Gattung von

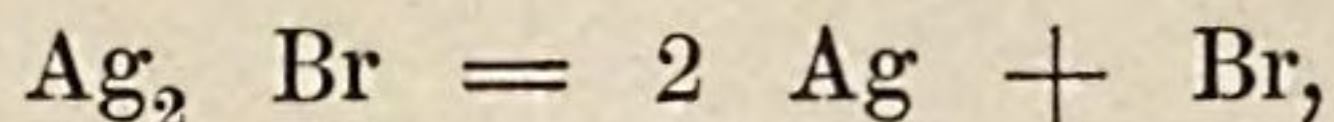
Hypothesen dienen. Eine rein chemische Erklärung des Tonprocesses müsste voraussetzen, dass Chlorgold von Silberchlorür leichter zu Metall reducirt wird, als von metallischem Silber, wie es sich in dem fixirten Bilde befindet.

Die Eigenthümlichkeiten der nascirenden Körper kommen bei den photographischen Vorgängen namentlich deshalb so stark zur Geltung, weil sich die chemischen Processe meistens nicht in Flüssigkeiten abspielen, sondern in Gallerten. In diesen werden die Atome länger im freien Zustande bestehen können. Sie besitzen darin nicht die Beweglichkeit, wie in einer Flüssigkeit. Ausserdem muss der Entwickler z. B. erst in die Schicht hinein diffundiren. Es findet eine ganz allmälige Mischung der beiden Reagentien statt, langsamer als man sie jemals beim Zusammengiessen zweier Lösungen erzielen kann. Diese Thatsache ist bisher gar nicht beachtet worden. Auch mit der Deutung der Lebenserscheinungen würde man viel weiter gekommen sein, wenn man darauf Rücksicht genommen hätte. —

Eine wichtige Eigenschaft des latenten Bildes haben wir bisher ganz übergangen, weil das Wesen derselben noch nicht aufgeklärt ist: die Solarisation. Belichtet man eine Bromsilbergelatineplatte erheblich länger, als es zur Erzeugung eines kräftigen Negativs nöthig ist, so erhält man bei der Entwicklung kein Negativ, sondern ein Positiv. Die belichteten Theile sind nur schwach verschleiert, die unbelichteten dagegen kräftig schwarz gefärbt. Man hat angenommen, dass das Licht die zuerst eingeleitete Reduction wieder rückgängig macht, wenn es längere Zeit wirken kann. Die Schatten des Bildes haben

inzwischen jedoch so viel Licht bekommen, dass sie sich im Entwickler zu schwärzen vermögen. Die Theorie einer Umkehrung der Lichtwirkung hat man sogar noch weiter durchgeführt. Das Silberbromür soll nicht allein das vorher losgelassene Atom Brom bei verlängerter Belichtung wieder aufnehmen, sondern ausserdem noch Sauerstoff. Wir wollen uns weder für die eine noch für die andere Ansicht entscheiden. Diejenigen, welche das Problem genauer untersuchen wollen, möchten wir aber noch darauf aufmerksam machen, dass vielleicht die Fragestellung bisher falsch war. Vielleicht liegt hier gar keine Umkehrung der Lichtwirkung vor. Wie die Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Emulsion nur scheinbar durch das Reifen erhöht wird, indem der Entwickler dann anders wirkt, so könnte es auch hier sein. Damit man sich von dieser sonderbaren Eigenschaft des Entwicklers eine Vorstellung machen kann, fügen wir hier eine Arbeitshypothese ein.

In der normal belichteten Trockenplatte, so hatten wir angenommen, befinden sich Molekülcomplexe von Bromsilber, welche einige Moleküle Silberbromür enthalten. Das aus dem letzteren durch Einwirkung des alkalischen Entwicklers nascirende metallische Silber verbindet sich mit den benachbarten Bromsilbermolekülen. Es entsteht so immer neues Silberbromür, bis schliesslich der ganze Molekülcomplex zu Metall reducirt ist. Nehmen wir nun an, dass das Licht bei verlängerter Einwirkung das Bromür weiter zersetze:



so haben wir dann einen Complex von unveränderten Bromsilbermolekülen mit einigen Molekülen von metal-

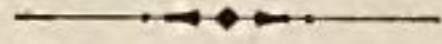
lischem Silber vor uns. Der Entwickler findet dann nichts vor, was er zu reduciren vermöchte. Denn, wie wir annahmen, vermag nur das nascirende Silber sich mit Bromsilber zu Bromür zu verbinden, nicht das fertig gebildete Metall.

So könnte man sich den Vorgang ungefähr erklären. Aber es spricht doch viel dagegen, was wir hier nicht alles aufzählen wollen.

Die Annahme, dass das auscopirte Bild und ebenso das lange belichtete latente Bild metallisches Silber enthalte, kann jetzt nicht mehr durch die früher erwähnten Versuche mit Salpetersäure direct widerlegt werden, nachdem erkannt worden ist, dass das Silber noch immer eng mit einem Molekülcomplex von Bromsilber verbunden ist. Wir haben immer wieder hervorgehoben, dass die Annahme von Silberbromür nur eine Arbeitshypothese sei, und uns deshalb gar nicht auf die Silberoxydulfrage eingelassen. Vielleicht wird das Silber von den benachbarten Bromsilbermolekülen so fest gehalten, dass Salpetersäure es nicht herauszuziehen vermag.



Zweiter Theil.





Verfahren ohne Silbersalze.

Für den Negativprocess werden ausschliesslich das nasse Verfahren mit Jodsilber und das Trockenverfahren mit Bromsilber verwendet. In früheren Jahren wurde auch zur Herstellung der Positive fast ausschliesslich der Silberdruck gepflegt. (Das Entwicklungsverfahren mit Chlor- und Bromsilber-Emulsions-Papieren, welches noch hierher gehört, haben wir nicht besonders besprochen, weil die Chemie desselben mit derjenigen der Trockenplatten übereinstimmt).

In den letzten Jahren hat sich jedoch noch ein anderer Positivprocess bei Fachphotographen sowohl wie bei Amateuren eingebürgert: die Platinotypie. Obwohl ihre Grundlagen schon vor mehr als 20 Jahren entdeckt worden waren, hat sie doch erst nach den Arbeiten des Hauptmann Pizzighelli (1882) denjenigen Grad der Ausbildung erhalten, dass sie practisch verwerthbar wurde. Das Platinverfahren liefert schwarze Drucke auf glanzlosem Grunde. Wir werden es zuerst besprechen.

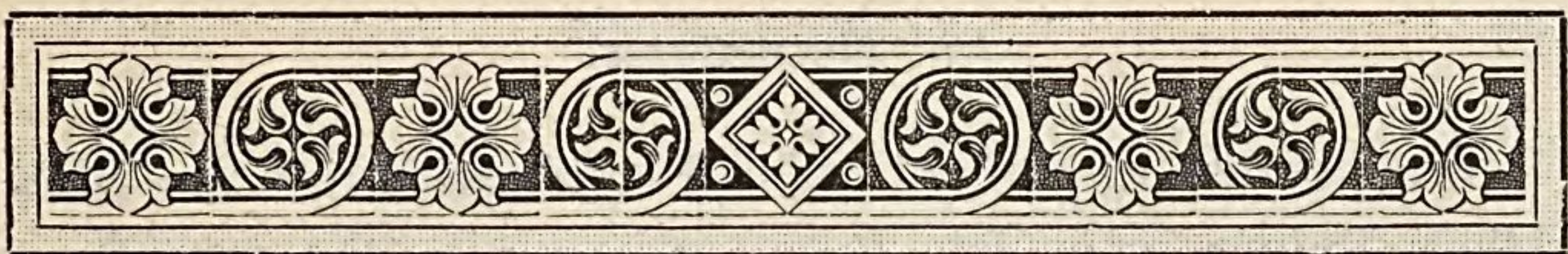
Die sogenannten Lichtpausverfahren, welche sich durch ihre grosse Billigkeit vor dem Silber- und Platindruck auszeichnen, sind bei den Photographen selbst sehr wenig in Gebrauch. Höchstens zur Herstellung der ersten Probe-

drucke wendet man sie an. Dagegen werden sie sonst in der Industrie zur Reproduction von Strichzeichnungen sehr viel benutzt. Aus diesem Grunde müssen wir doch näher auf sie eingehen. Da hierbei, wie bei der Platinotypie, Eisensalze die Hauptrolle spielen, lassen wir ihre Chemie direct jener folgen.

Ein ganz anderes Gebiet der Chemie müssen wir bei Beschreibung des Kohledrucks betreten. Der Farbstoff, welcher das Bild erzeugt, ist hier nicht ein Product der Lichtwirkung. Jedes beliebige Pigment kann vielmehr durch eine besonders präparirte Leimschicht festgehalten werden, welche durch die Belichtung unlöslich in heissem Wasser wurde. Deshalb kann man dem Druck jeden gewünschten Ton geben: rein schwarz (mit Kohle), roth, blau usw. Indem man widerstandsfähige Pigmente wählt, lässt sich der äusserste Grad der Haltbarkeit erzielen.

Hieran schliessen sich eng jene „photomechanischen“ Verfahren an, welche ebenfalls darauf beruhen, dass Leim bei Gegenwart gewisser Substanzen im Lichte unlöslich wird: der Lichtdruck und die Aetzverfahren. Mit Hülfe des Lichtes werden hier Reliefs erzeugt. Das Bild auf dem Papier entsteht jedoch ohne Mitwirkung desselben: es wird mit Buchdruckfarben gedruckt.

Endlich müssen wir noch einmal auf den Silberdruck zurückkommen, um einige Ton- und Verstärkungs-Verfahren zu besprechen, bei welchen ein Silber- oder auch Platinbild zum Theil in solche Verbindungen übergeführt wird, welche wir bei den Lichtpausverfahren kennen gelernt haben.



Die Platinotypie.

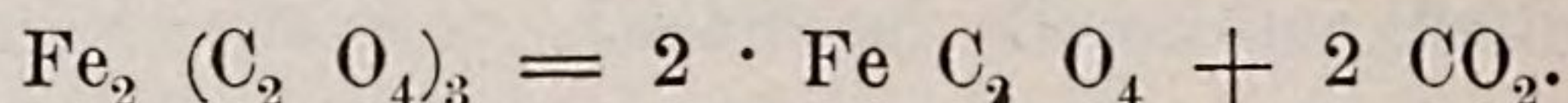
Das Platinpapier, welches meistens als fertige Waare gekauft wird, aber auch von dem Photographen selbst hergestellt werden kann, enthält zwei Hauptbestandtheile: ein Eisen- und ein Platinsalz. Ersteres wird durch das Licht — ähnlich wie das Chlorsilber — reducirt, bildet aber keinen Bestandtheil des fertigen Bildes. Das Platinsalz verändert sich durch die Belichtung nur sehr wenig. Erst durch das zersetzte Eisensalz wird daraus das Metall in intensiv schwarzer Form ausgeschieden. Das Bild wird durch reines metallisches Platin gebildet.

Um diese Processe leichter verständlich zu machen, wollen wir zunächst die älteste Methode des Platindrucks beschreiben (welche heute durch bessere Methoden fast vollständig verdrängt ist):

Bei der Entwicklung des latenten Bromsilberbildes lernten wir das oxalsaure Eisenoxydul kennen, ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Fe C}_2 \text{O}_4$, welches stark reducirende Eigenschaften besitzt. Dasselbe macht aus belichtetem Bromsilber oder aus Silbernitrat das Metall frei. In derselben Weise wirkt es auch auf die Platinsalze.

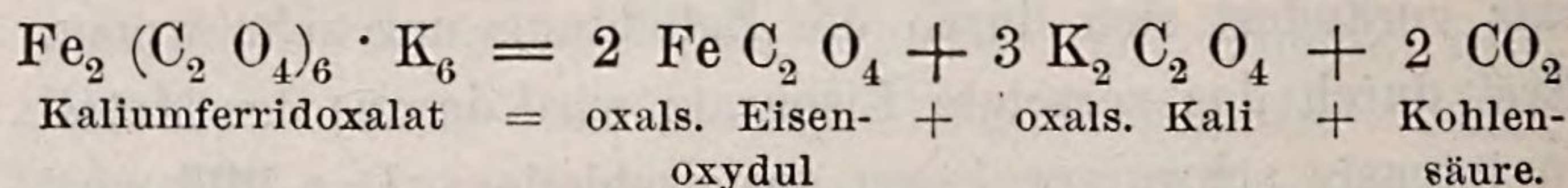
Dieses oxalsaure Eisenoxydul bildet sich, wenn man ein mit oxalsaurem Eisenoxyd getränktes Papier dem Lichte aussetzt.

Oxalsaures Eisenoxyd oder Ferridoxalat ist ein hellgelbes Pulver von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2 (\text{C}_2 \text{O}_4)_3$. Seine Lösung wirkt nicht reducierend. Im Lichte zersetzt sie sich nach der Gleichung



Es entweicht also Kohlensäure und oxalsaures Eisenoxydul bleibt zurück. (Wie aus der Formel zu ersehen ist, unterscheidet es sich von dem Ausgangsproduct durch seinen grösseren Eisengehalt).

Ebenso verhalten sich die Doppelsalze des oxalsauren Eisenoxyds mit Kalium oder Natrium: das Kaliumferridoxalat und das Natriumferridoxalat. Eder gibt dafür die Gleichung:

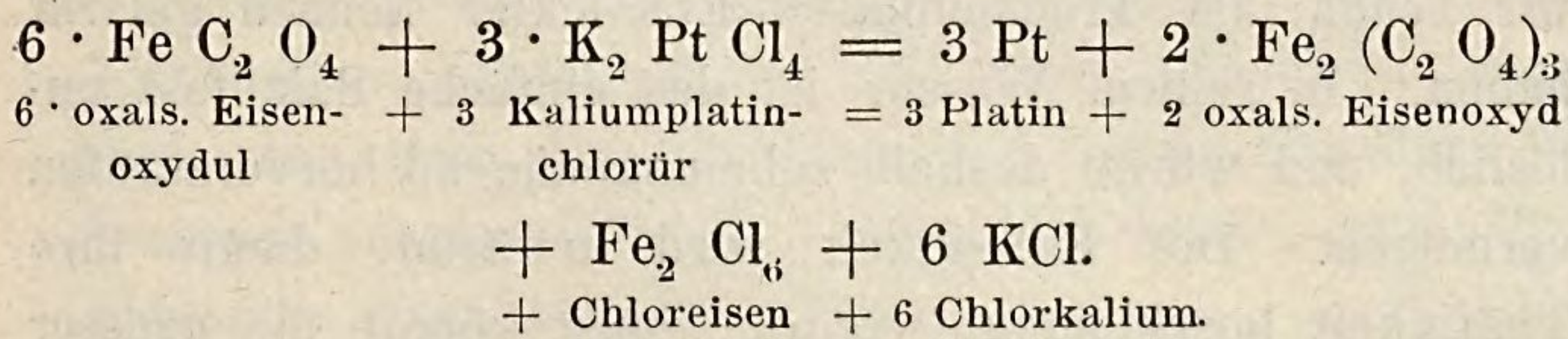


Man verwendet diese Doppelsalze häufiger in der Photographie als das einfache Salz, weil sie grössere Löslichkeit im Wasser besitzen und etwas lichtempfindlicher sind.

Setzt man ein hiermit getränktes Papier unter einem Negativ dem Lichte aus, so bildet sich also an den belichteten Stellen oxalsaures Eisenoxydul. Man erhält ein schwach gelbes Positiv.

Wenn man ein solches Bild mit der Lösung eines Platinsalzes behandelt — wie wir solche schon in dem Capitel über Tönen der Silberbilder kennen lernten — so setzt sich an den vorher belichteten Stellen metallisches Platin ab. Der chemische Vorgang ist dabei ganz ähnlich demjenigen, welchen man beim Silberbild „Tönen“

nennt. Hier wirkt das metallische Silber reducirend, dort das Eisenoxydulsalz. Verwendet man Kaliumplatinchlorür zum Entwickeln, so verläuft der Process nach der Gleichung



Das Platin ist in der feinen Vertheilung, in welcher es ausgefällt wird, intensiv schwarz.

Das am Lichte nicht veränderte Eisensalz geht aus dem Papier in die Lösung über. Das Bild wird also durch blosses Auswaschen fixirt. —

Die in der Praxis verwendeten Verfahren unterscheiden sich von dem eben beschriebenen dadurch, dass das Platinsalz direct mit dem Eisensalz auf das Papier aufgetragen wird. Die Lösungen von oxalsaurem Eisenoxyd und Kaliumplatinchlorür werden mit etwas Gummi arabicum oder ähnlichen Bindemitteln gemischt und mittelst eines Pinsels auf photographisch reines Papier aufgetragen. Beim Copiren, welches wenigstens doppelt so rasch geht, als dasjenige des gesilberten Albuminpapiers, erhält man ein bräunliches Bild auf gelbem Grunde. Nur das Eisensalz hat sich dabei zersetzt. Da man es hier nicht mit Flüssigkeiten, sondern mit trocknen Substanzen zu thun hat, kann das entstandene oxalsaure Eisenoxydul nicht ohne Weiteres auf das Platinsalz reducirend wirken. Dies geschieht erst dann, wenn man die Copie in ein heisses Bad von wässrigem, oxalsaurem Kali bringt. Die Entwicklung tritt sofort ein: die braune Färbung geht in ein tiefes Schwarz über.

Das Wasser muss deshalb oxalsaures Kali gelöst enthalten, damit dieses mit dem im Lichte erzeugten oxalsauren Eisenoxydul jenes lösliche Doppelsalz bilde, welches wir schon als Trockenplatten-Entwickler kennen gelernt haben. In reinem Wasser ist das einfache Salz fast unlöslich, und würde deshalb sehr ungenügend hervorzurufen vermögen. Die Flüssigkeit wird erwärmt, damit ihre Thätigkeit beschleunigt werde. Sonst könnte ein grosser Theil des Platinsalzes schon in die Entwicklerlösung hineindiffundirt sein, ehe seine Reduction beendigt ist. Dadurch würden flaue Bilder entstehen.

Da zur vollkommenen Entfernung des Eisensalzes aus der Schicht Waschen mit Wasser allein nicht genügt, fügt man zu diesem etwas Säure — gewöhnlich Salzsäure.

Setzt man der Platin-Eisen-Lösung, mit welcher man das Papier lichtempfindlich machte, oxalsaures Kali zu, oder verwendet man Kalium- resp. Natriumferridoxalat statt des einfachen Salzes zur Präparation, so lässt sich das Bild auch kalt entwickelein. Wenn solches Papier während der Entwicklung nicht zu trocken ist, ist es sogar möglich, dass die Entwicklung schon während des Copirens eintritt. Dies ist das auscopirende Platinpapier. Es braucht natürlich nicht mehr entwickelt zu werden, sondern man fixirt es direct mit schwacher Salzsäure. Die Chemie des Processes ist genau dieselbe wie diejenige der vorher beschriebenen. Das Licht wirkt also nicht direct auf das Platinsalz, sondern dessen Zersetzung ist ein secundärer Process.

Das lichtempfindliche Platinpapier hat nur kurze Haltbarkeit. In Berührung mit der organischen Substanz des Papiers zerfällt das Platinsalz sehr bald. Das Verderben

wird namentlich durch Feuchtigkeit beschleunigt. Nur wenn man diese fern hält, kann das Papier einige Tage aufbewahrt werden.

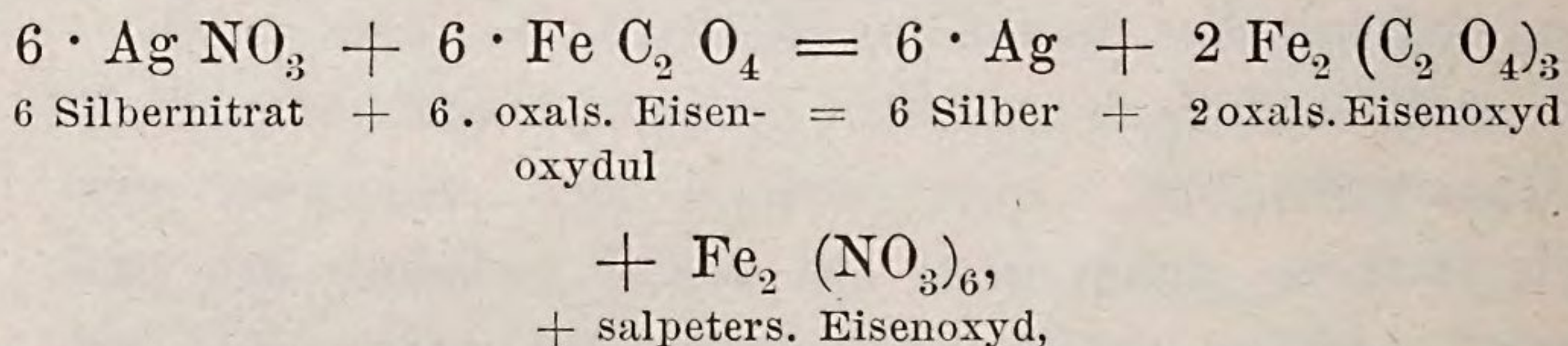
Desto grösser ist aber die Haltbarkeit der fertigen Platinbilder. Platin ist ein sehr widerstandsfähiges Metall, und wenn man die zum Fixiren benutzte Salzsäure vollkommen ausgewaschen hat, muss das bilderzeugende Platin jedenfalls das Papier überdauern.





Lichtpausverfahren.

Oxalsaures Eisenoxyd auf Papier wird, wie wir im letzten Capitel erklärten, durch das Licht in oxalsaures Eisenoxydul übergeführt. Das belichtete und das unbelichtete Salz besitzen verschiedene Reactionen. Jenes vermag Platinsalze zu reduciren, dieses nicht. Ebenso könnte man das Bild mit Silbernitrat entwickeln:



ein Verfahren, welches mehrmals unter dem Namen Argentotypie, Kallotypie u. A. aufgetaucht ist, aber wenig Anklang gefunden hat.

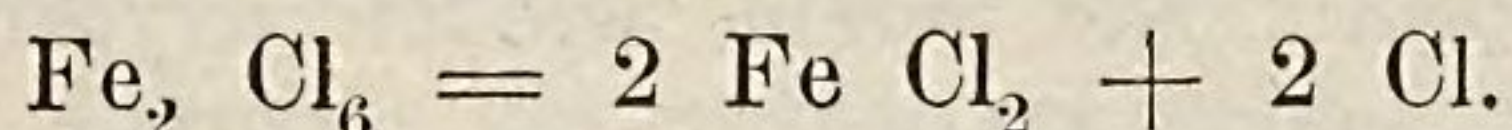
Das belichtete und das unbelichtete Eisenoxalatpapier zeigt aber auch mit andern Substanzen verschiedene Reactionen. Hierzu gehören jene organischen Verbindungen, welche wir als Entwickler für das auscopirende Chlorsilberbild kennen gelernt haben (Seite 67): die Gallussäure, Pyrogall, Paramidophenol, usw.

Aber diese erzeugen hier das Bild auf eine ganz andere Weise, als bei den Silbersalzen. Das belichtete Eisensalz wird durch den Entwickler nicht reducirt, sondern dieser

bildet selbst einen Bestandtheil des fertigen Bildes. Gallussäure gibt beim Zusammengiessen mit oxalsaurem Eisenoxyd eine tiefschwarze Tinte: eine Verbindung beider Substanzen. Diese bildet sich nun auch an den unbelichteten Stellen des Papiers, wenn man die Copie in eine Auflösung von Gallussäure legt. Dagegen bleiben die belichteten Stellen ungefärbt, weil oxalsaures Eisenoxydul keine Tinte erzeugt. Hatte man das Papier unter einem Negativ copirt, so erhält man also nicht, wie bei den Silbersalzen, ein Positiv, sondern ein Negativ.

In der Praxis werden statt des Eisenoxalats gewöhnlich andere Eisenoxydsalze verwendet, welche sich aber ebenso wie dieses verhalten. Namentlich das Chloreisen wird viel zur Herstellung des lichtempfindlichen Papiers gebraucht.

Eisen verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen, indem es das eine Mal als zwei-, das andere Mal als dreiwerthiges Metall auftritt. Analog dem oxalsauren Eisenoxyd und dem oxalsauren Eisenoxydul gibt es also ein Eisenchlorid $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ und ein Eisenchlorür Fe Cl_2 . Das erstere, ein gelbes zerfliessliches Salz, geht in das Eisenchlorür über, wenn man es auf Papier dem Lichte aussetzt. Genau wie das Chlorsilber verliert es also dabei einen Theil seines Chlors:



Da das Chlorür farblos ist, erhält man ein schwach gelbes Negativ, wenn man das Papier unter einem Negativ belichtet hatte.

Durch Zusatz von Weinsäure (einer organischen Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_6$) wird die

Lichtempfindlichkeit dieses Papiers gesteigert. Poitevin empfahl das Verhältniss

Eisenchlorid	10 g
Weinsäure	3 g
Wasser	100 ccm.

Andere fügen noch weitere organische Substanzen zu. Ausserdem werden Gelatine oder Gummi arabicum als Bindemittel verwendet.

Hiermit getränktes Papier, welches man auch als Handelsproduct fertig erhält, verliert nach einer Belichtung von 10 bis 20 Minuten in der Sonne seine gelbe Farbe, und wird weiss. Behandelt man es dann mit einer Gallussäurelösung, so färben sich die gebleichten Stellen violettsschwarz.

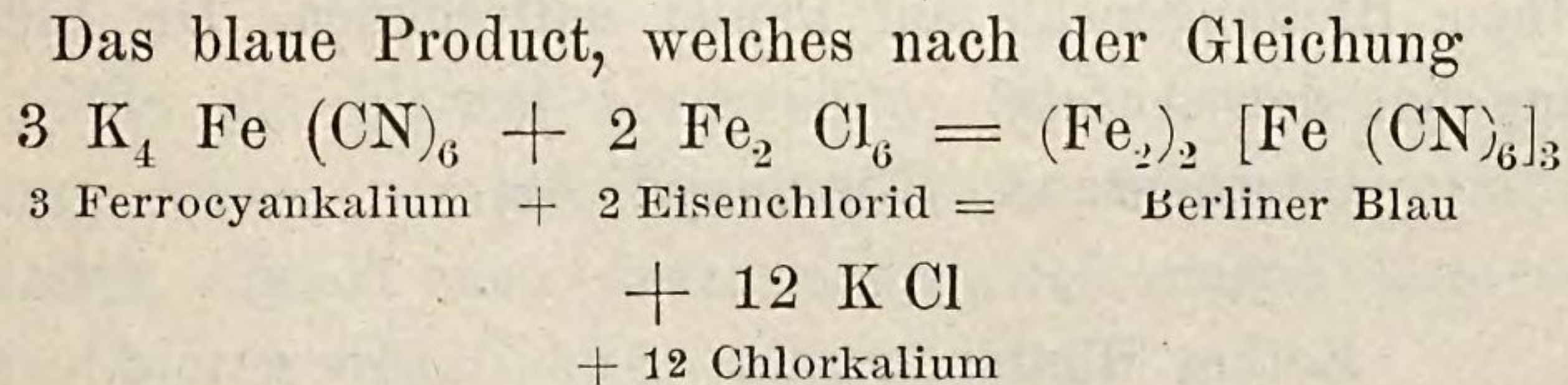
Das hierbei entstehende Product: das gallussaure Eisenoxyd ist in seiner Zusammensetzung identisch mit der gewöhnlichen Schreibtinte. Der Process wird deshalb Tintenverfahren genannt. Man wendet es hauptsächlich an zur Reproduction von Strichzeichnungen. Copirt man unter einer solchen, nachdem man event. das Papier etwas durchsichtiger gemacht hat, so erhält man ein schwarzes Positiv auf weissem Grund. Gewöhnlich ist der Grund jedoch nicht ganz rein zu erhalten, weil das im Lichte entstandene Eisenchlorür sich im nassen Zustande in Berührung mit der Luft leicht wieder oxydirt und dann ebenfalls etwas Tinte bildet.

Hervorragende Bedeutung als Entwickler für Eisenpapiere haben schliesslich noch zwei andere Verbindungen: das gelbe und das rothe Blutlaugensalz.

Beides sind Doppelverbindungen des Cyankaliums, welches wir (Seite 62) als Fixirmittel beschrieben, mit

Eisen. Das gelbe Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium hat die Formel $K_4 Fe (CN)_6$ und bildet gelbe, nicht giftige Crystalle. Mit Eisenchlorid bildet dasselbe einen intensiv blauen Niederschlag. Ebenso mit den andern Eisenoxydsalzen, d. h. denjenigen Verbindungen des Eisens, in welchen das Eisen dreiwertig ist. Mit Eisenchlorür oder den andern Eisenoxydulsalzen (mit zweiwertigem Eisen) entsteht dieser gefärbte Niederschlag jedoch nicht.

Roths Blutlaugensalz oder Ferridcyankalium $= K_6 Fe_2 (CN)_{12}$ verhält sich gerade umgekehrt. Eisenchlorür gibt den blauen Niederschlag, Eisenchlorid nicht.



entsteht, ist das als Malerfarbe vielfach gebrauchte Berlinerblau.

Hieraus ergeben sich die Reactionen der belichteten und unbelichteten Theile eines Eisenchloridpapiers, welches unter einer schwarzen Federzeichnung copirt worden war, schon von selbst: bei der Behandlung mit gelbem Blutlaugensalz erhält man ein blaues Positiv, d. h. die Linien stehen dunkel auf hellem Grund. Mit rothem Blutlaugensalz entsteht dagegen ein ebenso gefärbtes Negativ.

Die Empfindlichkeit des Chloreisenpapiers, welches zu diesem Verfahren benutzt werden soll, wird ebenfalls durch Zusatz von einer organischen Säure erhöht. Ausser Weinsäure wird vielfach Citronensäure ($C_6 H_8 O_8$), verwendet. Andere setzen ein citronensaures Eisensalz zu, so z. B. Pizzighelli das citronensaure Eisenoxyd-Ammon.

Dieses Salz, von der Zusammensetzung $(C_6 H_5 O_7)_3 \cdot Fe_2 \cdot (NH_4)_3$, macht das Papier dadurch stärker lichtempfindlich, dass es selbst im Lichte auch in das Oxydulsalz übergeht.

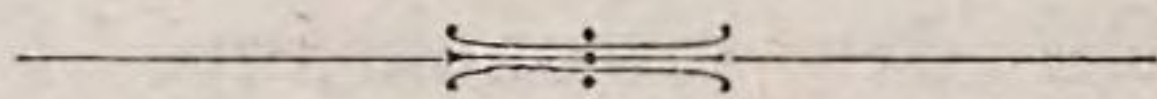
Noch einfacher wird das ganze Verfahren, wenn man das lichtempfindliche Eisensalz mit dem Entwickler gleich mischt, genau so wie bei der Platinotypie. Natürlich kann man in diesem Fall nur das rothe Blutlaugensalz als Entwickler benutzen:

Bei diesem, Cyanotypie genannten Process lässt man eine Mischung von citronensaurem Eisenoxyd-Ammon und rothem Blutlaugensalz auf Papier aufrocknen. Dr. Liesegang hat den Ansatz

Citronensaures Eisenoxyd - Am-	
mon	15 g
Roths Blutlaugensalz . . .	10 g
Wasser	100 ccm

empfohlen. Bei der Belichtung unter einer Zeichnung bleicht das schmutzig gelbe Papier unter denjenigen Stellen der Zeichnung fast vollkommen aus, welche das Licht durchlassen. Bis dahin wurde allein das citronensaure Eisenoxydsalz zu Oxydul reducirt. Erst wenn man es in Wasser bringt, entsteht Berlinerblau. Der chemische Vorgang ist genau derselbe, wie bei der getrennten Entwicklung. Das schwache Positiv wandelt sich in ein kräftiges Negativ um.

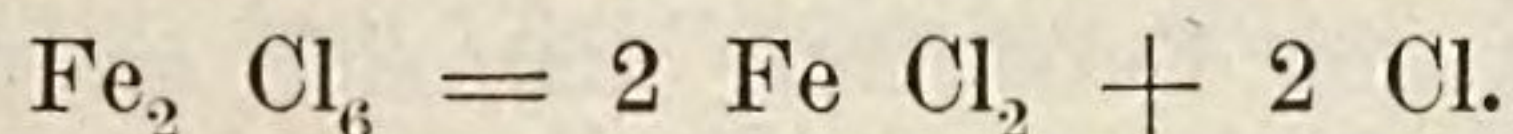
Dies letztere Verfahren, mit welchem man durch blosses Waschen in Wasser weisse Linien auf tief blauem Grunde erzielt, wird von allen Lichtpausverfahren am meisten angewandt. Solches Papier ist fertig präparirt im Handel.





Die Chromgelatine.

Unter dem Einflusse des Lichtes wird Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt:



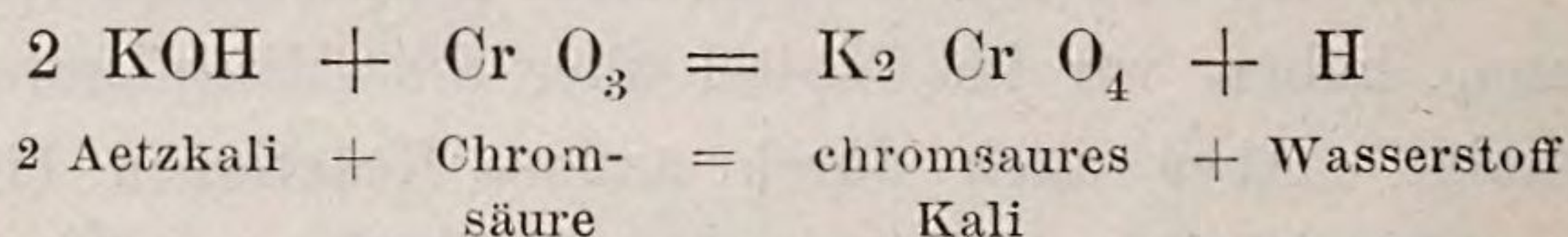
Wie ein hiermit hergestelltes Bild entwickelt werden kann, haben wir im Capitel über die Lichtpausverfahren gezeigt. Aber auch durch andere Reactionen lässt sich das Chlorid vom Chlorür unterscheiden.

Gewöhnliche Gelatine oder Leim sind in warmem Wasser löslich. Durch Behandlung mit Alaun, über welchen wir beim Tonfixirbad sprachen, wird sie gegerbt, d. h. in warmem Wasser unlöslich. In dieser Weise wirkt auch Eisenchlorid auf eine Gelatineschicht. Eisenchlorür wirkt dagegen gerade entgegengesetzt: die Gelatine wird viel stärker löslich, als sie früher war, und klebrig.

Setzt man gelatinirtes Papier, welches mit Eisenchlorid getränkt worden war, unter einem Negativ dem Lichte aus, so geht das Eisenchlorid an den belichteten Stellen in Chlorür über und die Gelatine wird hier löslich. Aufgestreutes Farbpulver wird an diesen klebrigen Stellen festgehalten, aber nicht an den unbelichteten. Es ist dies ein „Einstaubverfahren“, welches jedoch nur wenig angewandt wird.

Man kennt noch einige andere Substanzen, welche im belichteten und unbelichteten Zustand verschieden auf Gelatine wirken. Unter diesen sind die doppeltchromsauren Salze bei weitem die wichtigsten.

Das Chrom verbindet sich mit Sauerstoff in vier verschiedenen Verhältnissen. Man hat ein Chromoxydul Cr O , Chromoxyd $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$, chromsaures Chromoxyd oder Chromsuperoxyd Cr O_2 und Chromsäure Cr O_3 . Die letztere, welche den höchsten Sauerstoffgehalt hat, bildet mit Kali zwei verschiedene Salze: das einfache chromsaure Kali $\text{K}_2 \text{ Cr O}_4$, dessen Entstehung man sich an der folgenden Gleichung klarmachen kann:



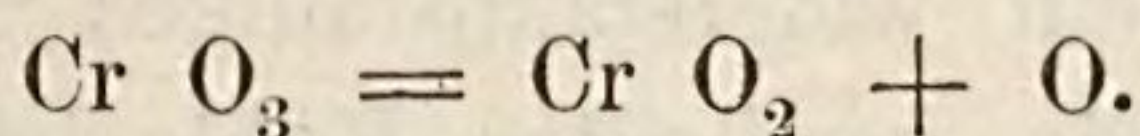
und das doppeltchromsaure Kali $\text{K}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$, welches ein Molekül Cr O_3 mehr enthält als das einfache Salz.

Das doppeltchromsaure Kali (Kaliumbichromat) bildet rothe Crystalle, welche sich in Wasser mit orangerother Farbe lösen. Die reine wässrige Lösung verändert sich im Lichte nicht. Auf Gelatine wirkt das Salz nicht gerbend. Man kann also beides zusammen mischen, ohne dass die Gelatine gefällt wird.

Setzt man aber eine Mischung von Kaliumbichromat mit organischer Substanz, also z. B. mit Gelatine, dem Lichte aus, so verändert es sich.

Das doppeltchromsaure Kali kann, wie wir sagten, als $\text{K}_2 \text{ Cr O}_4$ (einfaches chromsaures Kali) aufgefasst werden, welches ein Molekül Cr O_3 (Chromsäure) überschüssig enthält. Während das erstere Salz vom Lichte nicht zer-

setzt wird, zerfällt das letztere, wenn es in Berührung mit organischer Substanz ist:



Unter Freiwerden von einem Atom Sauerstoff bildet sich also Chromsuperoxyd. Dieses gerbt die Gelatine sehr stark.

Die belichteten Stellen einer mit Kaliumbichromat getränkten Gelatineschicht sind also unlöslich in heissem Wasser, die unbelichteten dagegen sehr leicht löslich. Gerade umgekehrt wie bei der Chloreisen-Gelatine.

Diese Gerbung der Chromgelatine durch Licht wird in einer grossen Anzahl von Verfahren practisch verwerthet: beim Kohledruck, Lichtdruck, bei verschiedenen Aetzverfahren usw.

Das Kohle- oder Pigmentverfahren beruht darauf, dass man Papier mit einer Mischung von Gelatine und Farbstoff überzieht. Vor dem Gebrauche badet man es in Kaliumbichromatlösung. Setzt man es dann nach dem Trocknen unter einem Negativ dem Lichte aus, so wird es an den belichteten Stellen unlöslich. Behandelt man das Papier darauf mit warmem Wasser, so wird alle unbelichtete Gelatine aufgelöst. Es bleibt ein Positiv von der Farbe des benutzten Pigments übrig.

Da unter den Stellen, welche vom Licht gegerbt worden waren, gewöhnlich noch lösliche Gelatine zurück geblieben ist, würden bei diesem Verfahren namentlich die Halbtöne des Bildes sich ablösen. Man muss deshalb entweder durch das Papier hindurch copiren, oder die Gelatine-Pigmentschicht auf ein anderes Papier — wie ein Abziehbild — übertragen. (Vgl. P. E. Liesegang, „der Kohledruck“). Das Chromsalz wird durch Waschen mit Wasser

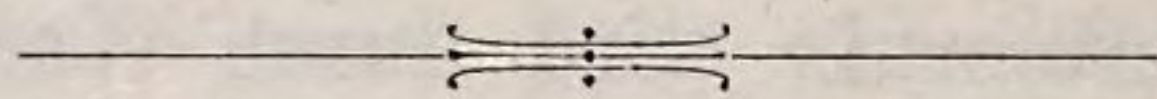
aus der Schicht entfernt, bildet also keinen Bestandtheil des fertigen Bildes.

Hatte man ein widerstandsfähiges Pigment gewählt, z. B. die aus fein vertheilter Kohle bestehende Tusche, so ist die Haltbarkeit der Bilder eine sehr grosse.

Behandelt man eine mit Gelatine und Kaliumbichromat überzogene Glasplatte, nachdem sie unter einem Negativ belichtet worden ist, nicht mit warmem, sondern mit kaltem Wasser, so quellen die unbelichteten Theile durch Aufsaugen des Wassers nur auf, ohne sich zu lösen. Da die durch das Licht gegerbten Stellen dies nicht thun, erhält man ein Relief: die unbelichteten Stellen liegen hoch, die andern tief.

Von einer solchen Platte lassen sich Abdrücke mit einer etwas modificirten Buchdruckpresse machen, also Copien ohne Hülfe des Lichtes herstellen. Walzt man sie nämlich mit fetter Buchdruckfarbe ein, so wird diese von den feuchten, nicht gegerbten Stellen abgestossen. Nur an den tiefliegenden Theilen bleibt die Farbe sitzen, und zwar entspricht ihre Menge derjenigen des Lichtes, welches wirkte. Der Druck erfolgt dadurch, dass das hierauf gepresste Papier die Farbe abhebt. Das Verfahren findet unter dem Namen Lichtdruck eine sehr ausgedehnte Verwendung.

Ueberträgt man die gegerbte Chromgelatinehaut auf eine Kupferplatte und legt diese dann in eine Flüssigkeit, welche das Kupfer zu lösen vermag (Salpetersäure oder Eisenchlorid), so wird die Platte nur unter den nicht gegerbten Stellen der Gelatine geätzt. So stellt man Helio- gravuren und neuerdings auch Buchdruckelichés her.





Rötheltonung der Platinbilder.

Das Uran, ein seltenes Metall, bildet wie das Eisen, zwei Arten von Salzen. Die Uranoxydulsalze werden ebenso wie die Eisenoxydsalze durch das Licht in Oxydulsalze übergeführt. So zerfällt z. B. das Uranchlorid in Uranchlorür. Die Zersetzung lässt sich sichtbar machen durch Entwicklung mit Silbernitrat oder Platinchlorür, welche an den belichteten Stellen zu Metall reducirt werden.

In früherer Zeit hat man sich viel von diesem Verfahren versprochen (vgl. die Wothlytypie). Man kam aber davon ab, weil das Metall giftig und ziemlich theuer war und weil man gewöhnlich keine reine Weissen erhielt.

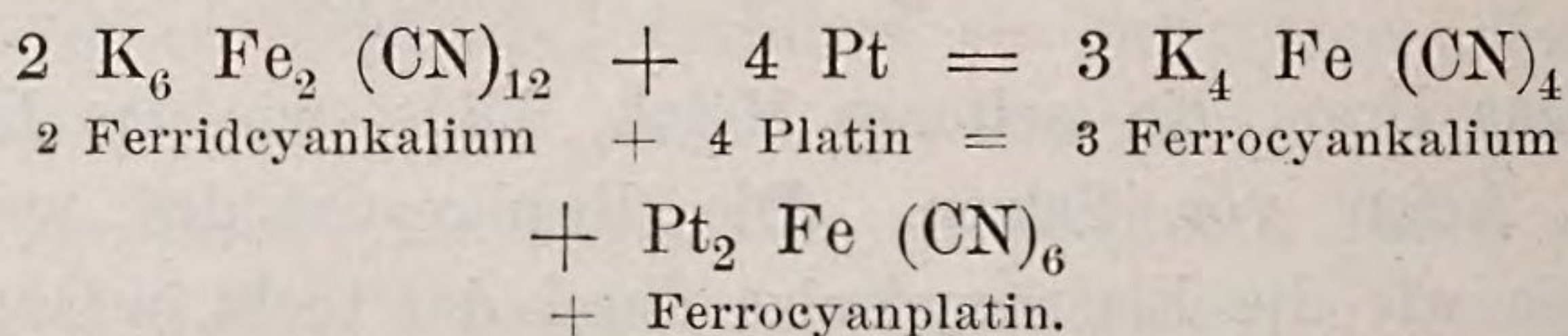
Behandelt man das mit salpetersaurem Uranoxyd oder mit Chloruran getränkte Papier nach der Belichtung mit rothem Blutlaugensalz, so erhält man kein blaues Bild, wie bei dem analog behandelten Eisenchloridpapier, sondern ein rothes. Das rothe Blutlaugensalz bildet nur mit dem Uranoxydulsalz, also an den belichteten Stellen, nicht mit dem Oxydsalz diesen Niederschlag.

Dieser blutrothe Farbstoff: das Ferrocyanuran, ist deshalb interessant, weil er das Färbemittel der roth getonten Platinbilder ist, welche in neuester Zeit sehr beliebt geworden sind.

Fertige Platinbilder werden zur Erzielung dieses Tones in eine Lösung getaucht von:

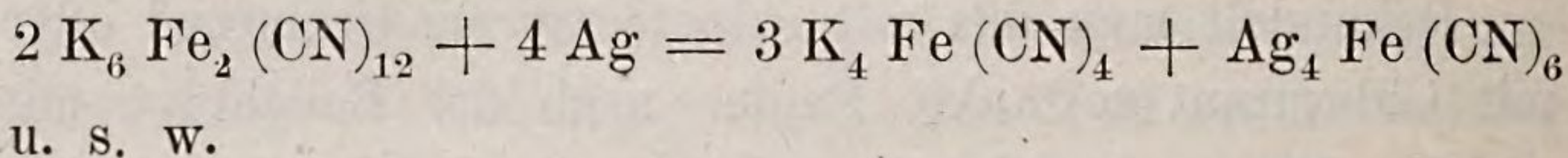
Salpetersaurem Uranoxyd . . .	10 g
Rothem Blutlaugensalz . . .	2 g
Essigsäure	60 ccm
Wasser	1 l.

Das metallische Platin wird von dem rothen Blutlaugensalz angegriffen



Das Platin wirkt also wie Licht auf das Ferridcyankalium, d. h. es reducirt es. Das hierbei entstandene gelbe Blutlaugensalz reagirt nun in der Schicht mit dem Uranoxydsalz unter Bildung des Ferrocyanuran. Das schwarze metallische Platin ist aus dem Bild verschwunden und es bleibt ein reines Roth zurück.

Ganz analog lassen sich fixirte Silberbilder in solche rothe Ferrocyanuranbilder überführen:



Da das Roth das für Chlorsilber wirksame Licht weniger durchlässt, als das Schwarz des Silbers, wird diese Methode vielfach zur Verstärkung der Negative ausgenutzt.

Verwendet man Eisenoxydsalze an Stelle des Urans, so erhält man auf gleiche Weise blaue Bilder, bestehend aus Berlinerblau. Da man solche aber nach den früher beschriebenen Methoden einfacher und viel billiger herstellen kann, ist das Verfahren ohne Bedeutung für die Praxis.



Dritter Theil.





Photographische Chemikalien.

Indem wir die Eigenschaften einiger Chemikalien beschreiben, verweisen wir, wie schon früher, auf die Tabelle der Atomgewichte (Seite 6—8). Der Leser möge sich die einzelnen Bestandtheile, z. B. der Formel Na Cl , in dieser Tabelle aufsuchen. Er wird finden, dass das Salz, welchem die Formel Na Cl zukommt, zusammengesetzt ist aus einem Atom Natrium und einem Atom Chlor.

Auf diese Weise werden weitläufige Berichte über die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen unnöthig.

Alaun, schwefelsaure Thonerde oder Aluminiumsulfat: $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$. Farblose Crystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Leim- oder Gelatinelösung wird von demselben niedergeschlagen und in warmem Wasser unlöslich. Man benutzt ihn deshalb zum Härten, Gerben der Brom- oder Chlorsilbergelatineschichten.

An Stelle des reinen Aluminiumsulfats verwendet man gewöhnlich sein Doppelsalz mit Kali: den Kalialaun: $\text{K Al} (\text{SO}_4)_2$, welcher genau gleiche Eigenschaften besitzt.

Da er seine Säure leicht abgibt, reagirt er sauer. Mischt man ihn daher mit unterschwefligsaurem Natron, so wird dieses unter Schwefelausscheidung zersetzt. (Vgl. Seite 95).

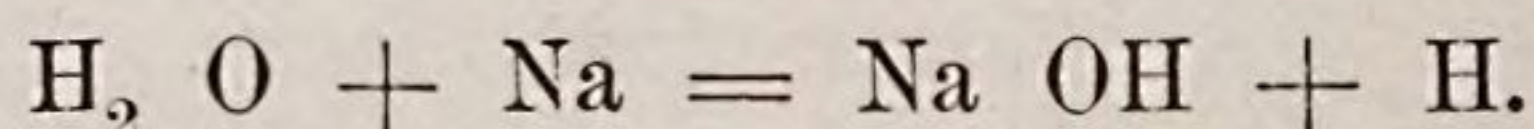
Albumin. Eine sehr complicirte organische Verbindung, deren Formel bisher noch nicht festgestellt werden konnte. In reinem Zustand kommt es namentlich in dem Eiweiss der Vogeleier vor. Beim Erwärmen auf 75° wird die vorher dickflüssige Masse fest: Sie coagulirt. Aehnlich wirken einige Metallsalze, z. B. Silbernitrat.

Albumin enthält immer geringe Mengen Schwefel. Man benutzt es zur Herstellung von Albuminpapier.

Mit Metallsalzen geht es chemische Verbindungen ein, welche unter den Namen:

Albuminate zusammengefasst werden. Vgl. z. B. das Silberalbuminat.

Alkalien. Wirft man ein Stück metallisches Natrium auf Wasser, so verbindet sich beides unter Feuererscheinung. Das Metall verdrängt ein Atom Wasserstoff aus dem Molekül und nimmt dessen Platz ein:

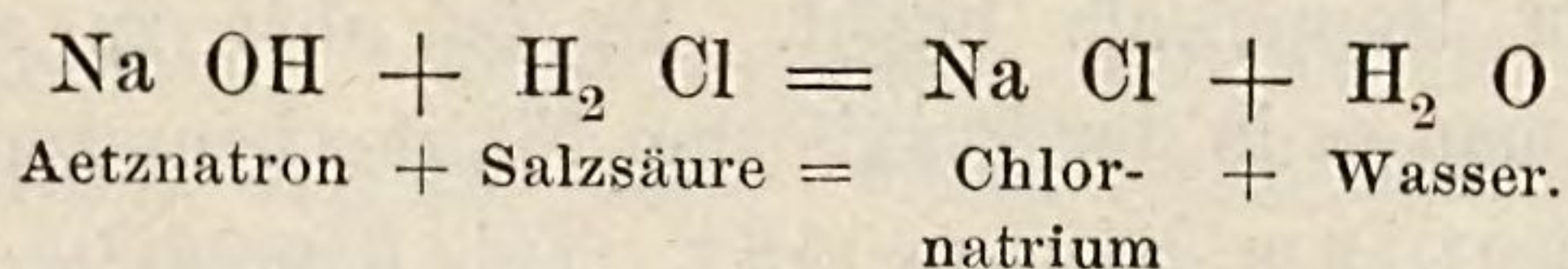


Es bildet sich Aetznatron oder Natronhydrat.

Die Gruppe OH, welche hier mit dem Metall verbunden ist, verleiht demselben sehr charakteristische Eigenschaften. Diese, sowie die analogen Verbindungen der Hydroxylgruppe mit den Metallen Kalium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium nennt man Alkalien. Wir können sie in diesem kurzen Artikel nur durch ihren Gegensatz zu den Säuren characterisiren.

Lackmuspapier wird durch Alkalien blau, durch Säuren roth gefärbt. Giesst man nun ein Alkali, z. B. Aetznatron Na OH mit einer Säure, z. B. Salzsäure zusammen, so verliert die Mischung beide Eigenschaften. Alkali und

Säure haben sich gegenseitig neutralisirt, indem sie ein Salz bildeten.



Es entsteht Kochsalz und Wasser. Dies wirkt nicht mehr auf Lackmuspapier.

Zu den Alkalien gehört auch der Ammoniak.

Sie werden zur Herstellung der chemisch wirkenden Entwickler und von Goldbädern gebraucht.

Kohlensaure Salze sind ebenfalls etwas alkalisch, aber weniger als die oben genannten Verbindungen.

Alkohol, Weingeist, $\text{C}_2 \text{ H}_6 \text{ O}$. Wird vielfach als Lösemittel verwendet, und verhält sich dabei in den meisten Fällen so indifferent wie Wasser. Mit Aether gemischt, löst er die Collodionwolle.

Aluminium. Silberweisses Metall, welches aus der Thonerde gewonnen wird. Von seinen Verbindungen — auch Thonerdesalze genannt — wird namentlich das Sulfat: der Alaun, verwendet. Neuerdings auch das Chloraluminium und das Rhodanaluminium.

Amidol. Weisses Crystallpulver von der Zusammensetzung $\text{C}_6 \text{ H}_3 \cdot \text{OH} (\text{NH}_2)_2$. Seine Lösung entwickelt Bromsilberbilder, ohne dass man Alkalien zuzusetzen braucht. (Vgl. Seite 52). Sein chemischer Name ist Diamidophenol.

Ammoniak $\text{NH}_4 \text{ OH}$. Die Auflösung des Ammoniakgases NH_3 in Wasser. Eine durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sehr stark alkalisch reagirt, weil sie die Hydroxylgruppe OH besitzt.

Mit Säuren bildet es die Ammonsalze. So das Chlorammonium $\text{NH}_4 \text{ Cl}$, welches zuweilen an Stelle des Chlor-

natriums benutzt wird, das Bromammonium $\text{NH}_4 \text{ Br}$ usw.

Ammoniak vermag Chlorsilber zu lösen, indem es damit ein Doppelsalz bildet. Es ist aber zu alkalisch, als dass man es in der Praxis zum Fixiren benutzen könnte.

Ammonium Bichromat. Vgl. doppeltchromsaures Ammon.

Aristogen. Ein fertig gemischter Entwickler, bestehend aus Hydrochinon und essigsaurem Natron, zur (physikalischen) Entwicklung von Aristobildern. (Vgl. Seite 69).

Asphalt. Ein schwarzer, harzartiger Körper, der bei den photomechanischen Verfahren früher viel gebraucht wurde. Lässt man eine dünne Schicht seiner Lösung in Aether oder Chloroform auf einer Zinkplatte austrocknen, so hat man eine lichtempfindliche Schicht. Die vom Lichte getroffenen Stellen lösen sich nämlich in denselben Flüssigkeiten nicht wieder auf, wohl aber die unbelichteten Theile. Letztere bleiben auf der Platte zurück und verhindern, dass sie beim Ätzen mit einer Säure angegriffen wird.

Die Lichtempfindlichkeit des Asphalts ist auf seinen hohen Gehalt an Schwefel zurückzuführen, der allein ein ähnliches Verhalten zeigt.

Aether entsteht bei der Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure. Man hat ihn früher deshalb auch wohl Schwefeläther genannt. Eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{C}_4 \text{ H}_{10} \text{ O}$. Sie entzündet sich noch leichter als der Alkohol und ist deshalb mit Vorsicht zu behandeln.

Mit Alkohol gemischt, dient der Aether als Lösemittel der Collodionwolle.

Aetznatron. Vgl. Alkalien.

Blutlaugensalz, a) gelbes $K_4 Fe (CN)_6$ oder Ferrocyankalium. Gelbe Crystalle, die sich in der vierfachen Menge Wasser lösen. Dient namentlich zum Entwickeln der Eisenbilder. (Vgl. Seite 133). Zu demselben Zweck wird b) das rothe Blutlaugensalz oder Ferridcyankalium benutzt. Es bildet tief rothe Crystalle von der Zusammensetzung $K_6 Fe_2 (CN)_{12}$. Beide Substanzen sind selber etwas lichtempfindlich. Aber diese Eigenschaft wird in der Photographie nicht ausgenutzt.

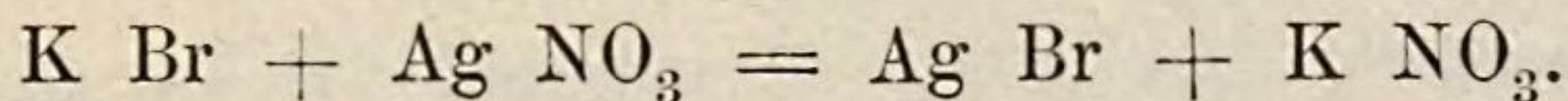
Borax, borsaures Natron, $Na_4 B_4 O_7$ wird wegen seiner schwach alkalischen Reaction bei Goldbädern benutzt. Es bildet farblose, in Wasser lösliche Crystalle.

Bromkupfer, $Cu Br_2$, Kupferbromid. Dient bei der Negativverstärkung zur Umwandlung des metallischen Silbers in Bromsilber. Man stellt es sich gewöhnlich selber her durch Mischen von Kupfervitriol und Bromkalium. (Vgl. Seite 106).

Auf Papier ist sowohl Bromkupfer von Chlorkupfer und viele Verbindungen des Kupfers mit organischen Säuren lichtempfindlich. Sie werden vom Oxyd zum Oxydul reducirt. Man hat dies jedoch noch nicht practisch verwerthet.

Bromsalze. Die Verbindungen der Alkalien mit Brom, also das Bromkalium $K Br$, das Bromnatrium $Na Br$, das Bromammonium $NH_4 Br$, usw. werden benutzt, um Bromsilber aus einer Silbernitratlösung auszufällen. Alle bilden farblose Salze, die sich in Wasser leicht lösen. Die Bildung des

Bromsilbers erfolgt nach der Gleichung



Die hierbei entstehenden salpetersauren Alkalien sind sämtlich leicht in Wasser löslich, so dass sie durch Auswaschen von dem unlöslichen Bromsilber entfernt werden können.

Das reine Bromsilber ist ein gelblicher käsiger Körper, der sich am Lichte grau färbt.

Celloidin = gereinigtes Collodion.

Celluloïd. Die glasklare, hornartige Schicht, welche die Unterlage von verschiedenen Sorten (Bromsilber-) Films bildet, ist eine Verbindung von Pyroxylin mit Campher. Pyroxylin ist der Collodionwolle sehr nahe verwandt. Es entsteht, wenn man statt der Baumwolle Papier mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt.

Chloraluminium $\text{Al}_2 \text{Cl}_6$ gerbt Gelatine ebenso wie der Alaun, und wird deshalb neuerdings auch zu diesem Zwecke benutzt. Das Salz ist aber nur sehr wenig in Wasser löslich.

Chlorgold Au Cl_3 bildet sich als ein Salz von tief orangegelber Farbe, wenn metallisches Gold in einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure aufgelöst und bei schwacher Hitze abgedampft wird. Weil die Crystalle sehr zerfliesslich sind, indem sie Wasser aus der Luft anziehen, werden sie in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. Da die Doppelsalze mit Chlorkalium oder Chlornatrium diese Eigenschaft nicht haben, werden sie vielfach an Stelle des reinen Chlorgolds gebraucht.

Chlorgoldnatrium $\text{Au Cl}_3 \cdot \text{Na Cl}$ enthält natürlich viel weniger Gold, als das einfache Salz. Es ist deshalb billiger. Beide werden zum Tönen der Chlorsilberbilder benutzt.

Chlorsalze. Von den Chlorverbindungen der Alkalien lässt sich dasselbe sagen, wie von den Bromsalzen. Chlornatrium Na Cl , Chlorkalium K Cl , Chlorammonium $\text{NH}_4 \text{Cl}$ sind farblose Crystalle, welche beim Mischen mit Silbernitrat

Chlorsilber bilden: einen weissen käsigen Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist.

Zur Herstellung von Chlorsilbercollodion-Emulsion können natürlich nur solche Salze benutzt werden, welche in Alkohol löslich sind. Zu diesen gehört das Chlorlithium Li Cl , das Chlorstrontium Sr Cl_2 und das Chlormagnesium Mg Cl_2 .

Chromalaun, $\text{Cr}_3 \text{K} (\text{SO}_4)_2$. Grosse, tief rothe, gefärbte Crystalle, die sich in Wasser mit violetter Farbe auflösen. Wird zuweilen statt des gewöhnlichen Alauns als Gerbemittel angewendet.

Citronensäure. Eine organische Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_7$, welche in den Citronen und andern sauern Früchten vorkommt. Sie crystallisirt in grossen wasserhellen Säulen.

Man benutzt sie, um das gesilberte Eiweisspapier länger haltbar zu machen. Dadurch wird aber dessen Lichtempfindlichkeit herabgesetzt.

Ihre Verbindung mit Eisen, das

Citronensaure Eisenoxyd, $\text{Fe}_2 (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7)_2$, wird zur Herstellung von Lichtpauspapier verwendet. Es ist eine braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse.

Collodion vgl. Seite 71.

Cyankalium KCN oder Kaliumcyanid entsteht beim Schmelzen von wasserfreiem gelben Blutlaugensalz. Es kommt in weissen Stangen in den Handel, welche an der

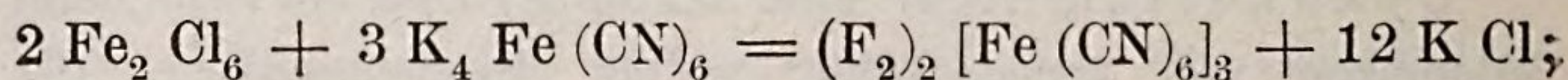
Luft leicht zerfliessen. Seine wässrige Lösung riecht stark nach bittern Mandeln, indem Blausäure (HCN) frei wird.

Das Cyankalium wurde früher zum Fixiren von Jodsilbercollodionplatten benutzt, da es Jodsilber besser löst als irgend ein anderes Salz. Weil es äusserst giftig ist, wurde es aber fast ganz durch das unterschwefligsaure Natron verdrängt.

Doppeltchromsaures Ammon $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ kann statt des doppeltchromsauren Kalis beim Kohledruck und Lichtdruck verwendet werden. Es bildet rothe Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Die chemischen Vorgänge bei der Belichtung sind genau dieselben wie diejenigen des Kaliumbichromats. (Vgl. Seite 136).

Eisenchlorid, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$. Gelbes Salz, welches beim Stehen an der Luft zu einer rothbraunen Flüssigkeit zerfliesst. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht unter dem Einfluss des Lichtes. Dies geschieht erst dann, wenn organische Substanzen hinzukommen. Auch auf Papier wird es zu Eisenchlorür reducirt.

Eisenchlorür Fe Cl_2 unterscheidet sich zunächst von dem Eisenchlorid durch seine Farblosigkeit. Gelatine wird davon aufgeweicht, während sie von dem Chlorid stark gegerbt wird. Die verschiedenen Reactionen der beiden Salze mit den rothen und gelben Blutlaugensalzen finden bei den Lichtpausverfahren eine sehr ausgedehnte Anwendung. Mit dem gelben Blutlaugensalz gibt allein das Eisenchlorid einen tief blau gefärbten Niederschlag von Berlinerblau:



nicht mit Eisenchlorür. Rothcs Blutlaugensalz verhält sich

umgekehrt. Mit Eisenchlorür entsteht eine dem Berlinerblau sehr ähnliche Verbindung: das Turnbull-Blau; mit Eisenchlorid nicht.

Eisenoxalat. Zwei Verbindungen des Eisens mit der Oxalsäure gibt es: das oxalsaure Eisenoxyd und das oxalsaure Eisenoxydul. Das erstere (Ferridoxalat), welches zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten benutzt wird, hat mit Molekül nur halb so viel Eisengehalt als das letztere (Ferroxalat).

Belichtet man das oxalsaure Eisenoxyd, $\text{Fe}_2 (\text{C}_2 \text{O}_4)_3$, so wird es zu oxalsaurem Eisenoxydul $\text{Fe C}_2 \text{O}_4$ reducirt. Hierauf beruhen die Platinotypie, die Cyanotypie und verschiedene andere Lichtpausprocesse.

Nur das oxalsaure Eisenoxydul ist ein reducirender Körper, nicht das Oxyd. Da es aber in Wasser sehr schwer löslich ist, wird sein Doppelsalz mit oxalsaurem Kali, welches sich gut löst, als Trockenplatten-Entwickler benutzt.

Erst kurz vor dem Gebrauche wird das oxalsaure Eisenoxydul-Kali hergestellt durch Zusammengiessen von Eisenvitriol und oxalsaurem Kali. Das entstehende Kaliumferroxalat ist eine rothe Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{Fe} (\text{C}_2 \text{O}_4)_2 \text{K}_2$.

Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrosulfat, Fe SO_4 . Blassgrüne Crystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Es dient zur Herstellung des Eisenoxalat-Entwicklers. Aus der Luft nimmt sowohl die Lösung, wie auch das feste Salz Sauerstoff auf, unter Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Die Flüssigkeit trübt sich dabei. Lässt man sie aber in verkorkten Flaschen am hellen Fenster stehen, so kommt dies nicht vor, weil das

Licht reducirend auf das Oxydsalz wirkt, welches sich bilden könnte.

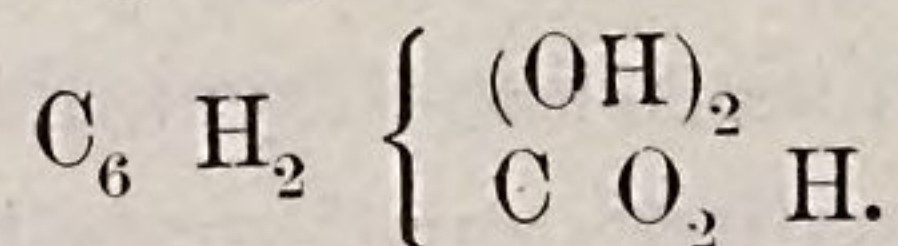
Essigsaures Natron, Natriumacetat $C_2 H_3 O_2 Na$ entsteht beim Auflösen von Aetznatron oder kohlen saurem Natron in Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) bis zur Neutralisation, d. h. bis weder blaues Lackmuspapier roth noch rothes blau gefärbt wird. Es kommt in zwei Formen in den Handel: crystallisirt und doppelt geschmolzen; letzteres in grossen, schwach grau gefärbten, faserigen Blöcken. Das doppeltgeschmolzene essigsaure Natron reagirt schwach alkalisch und wird deshalb zum Ansetzen von Goldbädern gebraucht.

Ferrid- und Ferrosalze. Eisen kommt, wie aus der Tabelle der Atomgewichte zu ersehen ist, sowohl als zwei-, wie als dreiwertiges Element vor. Deshalb bestehen zwei Arten von Verbindungen desselben mit Sauerstoff, mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und mit Säuren. In den Ferrid- oder Eisenoxydsalzen ist das Eisen dreiwertig. Die Ferro- oder Eisenoxydsalze enthalten mehr Eisen; das Metall ist darin zweiwertig.

$Fe_2 Cl_6 =$ Ferridchlorid oder Eisenchlorid.

$Fe Cl_2 =$ Ferrochlorid oder Eisenchlorür.

Gallussäure. Feine seidenähnliche Nadeln, von der Zusammensetzung $C_7 H_6 O_5$ oder:



Sie ist ein Reductionsmittel und wird deshalb zum Entwickeln benutzt. Jedoch vermag sie nur Silbernitrat, kein belichtetes Brom- oder Jodsilber zu reduciren. Zur chemischen Entwicklung (von Trockenplatten) eignet sie sich also nicht, wohl aber zur physikalischen Entwicklung.

Gallussäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Aus der Luft zieht die Lösung, wenn sie mit Alkali versetzt ist, stark Sauerstoff an und färbt sich dabei braun.

Mit Eisenoxydsalzen gibt sie eine schwarze Flüssigkeit: gallussaures Eisenoxyd, unsere gewöhnliche Schreib-
tinte. Da sie mit Eisenoxydulsalzen dies Verhalten nicht zeigt, benutzt man sie zum Entwickeln der mit Eisenoxydsalzen hergestellten Lichtpauspapiere.

Gelatine. Kocht man gewisse thierische Producte, z. B. Haut, Knorpel, Fischblase — überhaupt die Bindegewebe — längere Zeit mit Wasser, so gehen stickstoffhaltige organische Substanzen in die Flüssigkeit über. Beim Erkalten gerinnt dieselbe dann zu einer Gallerte. Die Zusammensetzung dieser Substanz, welche im unreinen Zustand den Tischlerleim und nach gründlicher Reinigung die Gelatine ausmachen, ist noch unbekannt.

In kaltem Wasser ist Gelatine unlöslich. Sie saugt nur ungefähr ihr vierfaches Volumen Wasser auf und schwillt auf. In erwärmtem Wasser löst sie sich dagegen. Ein Zusatz von 1 g Gelatine zu 100 g Wasser genügt schon, demselben beim Erkalten den Character einer Flüssigkeit zu benehmen. Die Masse erstarrt zu einer leicht beweglichen Gallerte.

Wie das Eiweiss, dient die Gelatine als Bindemittel für die lichtempfindliche Substanz. Erzeugt man in der warmen Lösung durch Doppelzersetzung Brom- oder Chlorsilber, so setzen sich diese festen Körper nicht zu Boden, wie in rein wässrigen Lösungen, sondern die einzelnen Moleküle werden von der Gelatine getragen. Eine solche

Masse, welche sich wesentlich von einer wahren Lösung unterscheidet, nennt man Emulsion.

Alaun, Chloraluminium und andere Gerbemittel machen die Gelatine weniger oder ganz unlöslich in heissem Wasser.

Halogene. Unter diesem Namen hat man einige nicht metallische Elemente zusammengefasst, welche ähnliche Eigenschaften besitzen: Das Chlor, ein grünlich-gelbes Gas von durchdringendem Geruch, das Brom, eine braunrothe, ebenfalls stark riechende Flüssigkeit, und das Jod, welches violettschwarze metallglänzende Tafeln bildet. Das hierzu gehörende Fluor, welches überhaupt noch nicht isolirt worden ist, findet in der Photographie keine Anwendung. Die Verbindungen, welche durch Vereinigung der Halogene mit Metallen entstehen, nennt man Haloïdsalze.

Hydrochinon. Ein Benzol, in welchem zwei Wasserstoffatome durch die OH-Gruppe ersetzt sind: $C_6H_4(OH)_2$. Mit Alkalien gemischt, dient er als Entwickler für Bromsilbergelatineplatten. (Vgl. Seite 53). Beim Stehen an der Luft färbt er sich etwas durch Oxydation. Jedoch ist diese Farbstoffbildung geringer als bei den meisten andern Entwicklersubstanzen der aromatischen Reihe. Obgleich er langsamer als Pyrogall und Amidol entwickelt, ziehen wir ihn doch jenen gewöhnlich vor, weil er die Gelatineschicht weniger färbt. — Hydrochinon bildet kleine gelbe Crystallnadeln, die sich in Wasser und Alkohol auflösen.

Hydroxylamin, NH_2OH . Seine salzsaure und schwefelsaure Verbindung $NH_2OH \cdot HCl + NH_2OH \cdot H_2SO_4$ sind in Verbindung mit Alkalien als Trockenplatten-Entwickler benutzt worden. Da sie aber zuweilen Blasen in der Gelatineschicht erzeugt haben, ist man von ihrer Verwendung abgekommen.

(Das Entwicklungsvermögen des Hydroxylamins ist aus folgendem Grund von besonderem theoretischen Interesse:

Die beiden Gruppen, welche das Benzol zum Entwickler machen können: OH und NH_2 finden wir hier direct vereinigt. Der Benzolkern, den wir bei den Entwicklern der aromatischen Reihe zwischen beiden Gruppen liegen sehen [vgl. Seite 50], ist also nicht von Bedeutung für diese Eigenthümlichkeit der Substanz.

Da die Meta-Verbindungen aber nicht entwickeln [wie Resorcin, Phloroglucin], muss der Benzolring diese Eigenschaft zerstören können. Wir vermuthen, dass dies dadurch geschieht, dass die beiden Gruppen zu fest gehalten werden. Nach den modernen Dissociationstheorien der Lösungen zerfällt ein Salz, z. B. Chlornatrium, beim Auflösen im Wasser in seine Bestandtheile (Jonen), also in Chlor und Natrium. Aus den p- und o-Abkömmlingen des Benzols wird auf diese Weise die Amido- [NH_2] und die Hydroxyl[OH]-Gruppe frei werden, so dass also eine oder beide Componenten des Hydroxylamins sich frei in der Flüssigkeit befinden. Bei den m-Verbindungen würde dies nicht der Fall sein. [Vgl. Seite 35].

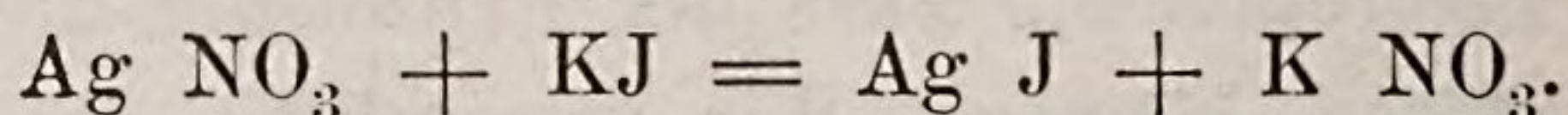
Bei Hydrochinon, Brenzkatechin ist ein Alkali nöthig, um diesen Zerfall zu bewirken; bei Pyrogall und Amidol dagegen nicht).

Jod ammonium $\text{NH}_4 \text{ J}$. Im reinen Zustand farblose Crystalle. In Berührung mit der Luft werden sie jedoch leicht zersetzt und gelb. Es scheidet sich etwas Jod aus. Das Licht wirkt wesentlich beschleunigend auf diesen Process. Deshalb sollte man das Salz im Dunkeln aufbewahren.

Jodammonium ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Man benutzt es zum Jodiren des Collodions beim nassen Negativverfahren.

Jodkalium KJ. Dieses Salz, sowie die andern Jodverbindungen der Alkalimetalle unterscheiden sich nicht wesentlich von dem Jodammon. Nur ihre Löslichkeit in Alkohol ist verschieden. Jodkalium löst sich schlecht darin.

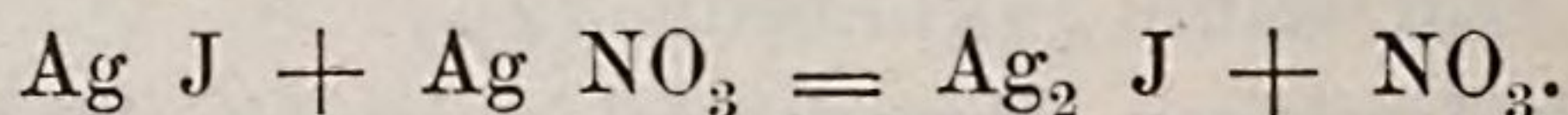
Jodsilber AgJ, Silberjodid. Gelber käsiger Niederschlag, entstehend beim Zusammengiessen eines löslichen Jodsalzes und Silbernitrat.



In Wasser ist es unlöslich. Unterschwefligsaures Natron und Cyankalium lösen es.

Während Bromsilber im Negativprocess ganz rein verwendet wird, lässt man das Jodsilber fast immer in Verbindung mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber. Es wird dann physikalisch entwickelt. (Vgl. Seite 73).

Im Lichte verliert es Jod. Wahrscheinlich bildet sich beim nassen Collodionverfahren Silberjodür nach der Gleichung



Kohlensaures Kali $\text{K}_2 \text{CO}_3$. In der unreinen Form Pottasche genannt. Weisses Crystallpulver, welches stark Wasser anzieht und deshalb gut verschlossen aufbewahrt werden muss. Man verwendet es, ebenso wie das

Kohlensäure Natron $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (im unreinen Zustand „Soda“) bei der chemischen Entwicklung. (Vgl. Seite 54). Beide Salze sind stark alkalisch und in Wasser leicht löslich.

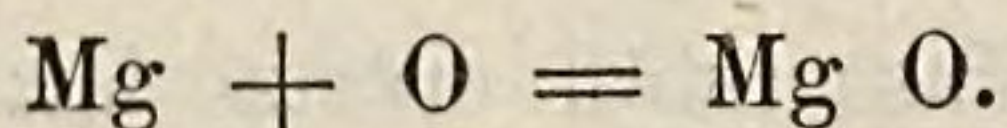
Kohlenstoff C. Wird unter gewöhnlichen Verhältnissen von keiner Säure oder anderen chemischen Reagentien angegriffen. Es ist deshalb derjenige Stoff, welcher am besten geeignet ist zur Herstellung haltbarer Photographien.

In der ungemein tief schwarzen Form, in welcher er z. B. als Lampenruss vorkommt, wird er als Bilderzeuger der Kohledrucke verwendet.

Kupfervitriol, schwefelsaures Kupferoxyd Cu SO_4 . Grosse blaue Crystalle. In Wasser löslich. Wird zur Herstellung des Bromkupfers gebraucht.

Lackmus. Eine grosse Anzahl von Farbstoffen hat die Eigenschaft, die Farbe vollkommen zu verändern, wenn man sie mit einer Säure oder mit einem Alkali behandelt. Man kann mit ihnen also leicht nachweisen, wie eine Flüssigkeit reagirt. Zu diesen gehört der (natürliche) Farbstoff Lackmus, welcher aus verschiedenen Flechten gewonnen wird. Taucht man das hiermit getränkte Papier in eine Säure, so wird es roth; durch ein Alkali dagegen blau.

Magnesium Mg. Silberweisses, stark glänzendes Metall. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit sehr starker Lichtentwicklung. Dies Verbrennen beruht auf einer Oxydation, auf einer Sauerstoffaufnahme aus der Luft:



Das hierbei entstehende Magnesiumoxyd (oder Magnesia) ist äusserst leicht und steigt als weisser Dampf in die Höhe.

Da das Licht des verbrennenden Magnesiums sehr viele blaue und violette Strahlen enthält, also solche,

welche am stärksten auf die Silbersalze wirken, benutzt man es zur Beleuchtung bei Aufnahmen in der Nacht usw.

Mengt man das Magnesiumpulver mit Substanzen, welche leicht Sauerstoff abgeben, so wird die Verbrennung sehr beschleunigt. In dieser Weise wirkt der Salpeter, (d. i. salpetersaures Kali, Kaliumnitrat, K NO_3), der aus demselben Grunde bei der Fabrication von Schiesspulver gebraucht wird. Solche und ähnliche Gemische (z. B. mit chlorsaurem Kali, K Cl O_3) sind natürlich viel feuergefährlicher als das Magnesium allein.

Metol. Das schwefelsaure oder oxalsaure Salz des Monomethyl- p-amido -m kresol, weisses Pulver, dessen wässrige Lösung in Verbindung mit kohlensaurem und schwefligsaurem Natron Trockenplatten entwickelt. (Vgl. Seite 55).

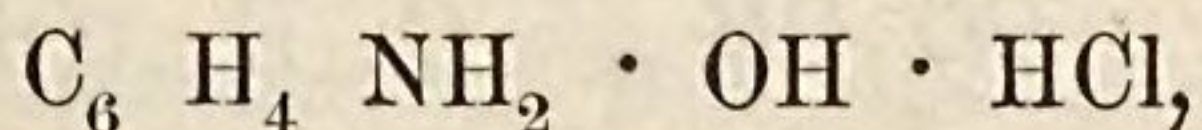
Natronlauge = die wässrige Lösung des Aetznatrons Na OH .

Oxalsaures Kali, Kaliumoxalat, $\text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$. Weisse Crystalle, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Eisenvitriol gemischt liefert es den Eisenentwickler für Trockenplatten. (Vgl. Seite 36). Oxalsaures Natron und oxalsaures Ammon haben dieselben Eigenschaften.

Von dem neutralen Kaliumoxalat ist zu unterscheiden das saure oxalsaure Kali, in welchem ein Atom Kalium durch ein Atom Wasserstoff ersetzt ist: $\text{KH C}_2 \text{O}_4$. Dies Salz, welches auch den Namen Kleesalz hat, ist in Wasser nur wenig löslich und eignet sich nicht zur Herstellung eines Entwicklers.

Paramidophenol $\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$. Die dünnen Crystallplatten des reinen Salzes lösen sich nur schwer in

Wasser. Zum Entwickeln benutzt man deshalb meistens das salzsaure Salz:



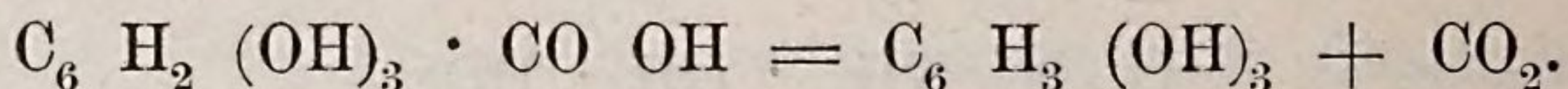
welches leichter löslich ist. (Vgl. Seite 51).

Platin Pt. Blauweisses, im fein vertheilten Zustand intensiv rein schwarzes Metall. Wird von den meisten Chemikalien ebensowenig angegriffen, wie Gold. Es ist deshalb ein werthvolles Material zur Herstellung von Photographien. Seine Salze werden sowohl zum Tönen der Silberbilder wie zu einem directen Verfahren: der Platinotypie benutzt. Hierbei kommen ausschliesslich die Chlorverbindungen in Betracht:

Platinchlorid Pt Cl_4 . Zerfliessliche, dunkelbraune Masse. Gewöhnlich wird die niedere Oxydationsstufe benutzt: das Platinchlorür Pt Cl_2 , weil dies leichter reducirt wird. Da es aber in reinem Zustand zu wenig in Wasser löslich ist, nimmt man das Doppelsalz mit Kalium: das Kaliumplatinchlorür $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4$.

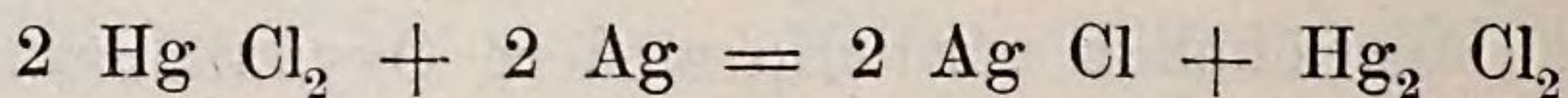
Pyrogall, Pyrogallussäure, Pyrogallol. $\text{C}_6 \text{H}_3 (\text{OH})_3$. Ein Benzol, in welchem drei Wasseratome durch die Hydroxylgruppe ersetzt sind. Bildet weisse glänzende Blättchen, welche sich leicht in Wasser lösen. Aus der Luft nimmt diese Flüssigkeit rasch Sauerstoff auf und wird dadurch unter Braunfärbung oxydirt. Man benutzt es zur Entwicklung sowohl von nassen Platten, wie Trockenplatten (vgl. Seite 52); seltener zur Hervorrufung von Lichtpauspapieren. Letzteres Verfahren beruht darauf, dass Pyrogall die Eisenoxydulsalze blauschwarz färbt, die Eisenoxydsalze dagegen nicht.

Pyrogall entsteht beim Erhitzen von Gallussäure, indem diese dabei ein Molekül Kohlensäure verliert:



Quecksilberchlorid, Sublimat, Hg Cl_2 — wird bei verschiedenen Methoden der Negativverstärkung zur Ueberführung des metallischen Silbers in Chlorsilber benutzt. Es bildet eine weisse, durchscheinende, schwere Masse, die in Wasser löslich ist. Innerlich wirkt es als sehr heftiges Gift.

Unter dem Einflusse des Lichtes geht das Salz in die niedere Oxydationsstufe über: in das Quecksilberchlorür $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ oder Calomel. Diese glänzendweisse Masse bildet sich auch bei der Einwirkung des Chlorids auf metallisches Silber:



und bildet später wegen ihrer Unlöslichkeit einen Bestandtheil des Bildes. (Vgl. Seite 103).

Rhodanaluminium $\text{Al}_2 (\text{C N S})_6$. Farblose oder röthlich gefärbte Flüssigkeit, die an Stelle des Rhodan ammoniums in Goldbädern gebraucht werden kann. In Folge ihres Aluminiumgehaltes wirkt sie nebenbei gerbend auf die Leimung des Papiers, resp. bei Aristopapier auf die Gelatineschicht.

Rhodan ammonium $\text{NH}_4 \text{C N S}$. Farblose, zerfliessliche Crystalle. Leicht löslich in Wasser. Mit Chlorgold gemischt, gibt es ein sehr wirksames Tonbad. (Vgl. Seite 89). Von einer zu starken Lösung des Rhodan salzes wird die Gelatine etwas angegriffen. Concentrirte Lösungen vermögen sogar grössere Mengen Gelatine in der Kälte zu verflüssigen.

Nimmt man beim Mischen mit Chlorgold nicht gleich einen grossen Ueberschuss von Rhodanammon, so kann das orangefarbene Rhodangold ausfallen. In einer grösseren Menge Rhodanammon löst sich dies aber.

Salpetersäure HNO_3 . Farblose, sehr stark ätzende Flüssigkeit. Vermag metallisches Silber zu lösen, während Salzsäure und Schwefelsäure dies nicht thun. Man verwende sie zum Reinigen von Schalen, welche bei der physikalischen Entwicklung (durch Silber) beschmutzt worden sind.

Salpetersaures Silberoxyd, Silbernitrat, Höllenstein AgNO_3 . Die Auflösung des Silbers in Salpetersäure, von welcher wir im ganzen ersten Theil des Buches gesprochen haben. Kommt sowohl in grossen farblosen Crystallen in den Handel, wie in weissen, durchscheinenden Stangen. Die reine wässrige Lösung zersetzt sich nicht am Lichte, aber schon kleine Mengen von Staub können unter Mitwirkung des Lichtes eine solche veranlassen.

Durch Zusatz von Kochsalz kann man das Vorhandensein von Silbernitrat in einer Flüssigkeit leicht nachweisen. Dieselbe wird trübe durch Ausscheidung des weissen Chlorsilbers.

Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure, HCl . Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Stark ätzend. Silbernitratlösung schlägt sie in Folge ihres Chlorgehaltes als Chlorsilber nieder.

Silberalbuminat entsteht bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Eiweiss. Also auch beim Silbern des Albuminpapiers. Diese lichtempfindliche Masse trägt zur Entstehung des Bildes mit bei. Zur Entfernung desselben aus der Schicht ist unterschwefliges Natron nöthig. In Wasser ist es unlöslich.

Schwefligsaures Natron, Natriumsulfit, Na_2SO_3 . Die farblosen Crystalle dieses Salzes verwittern an der Luft, d. h. sie werden trübe, indem sie sich zu schwefelsaurem Natron oxydiren. Diese Eigenschaft benutzt man zum Conserviren der Entwicklerlösungen (vgl. Seite 53).

Thiosinamin, Allylsulfoharnstoff, Allylsulfocarbamid, $\text{CS} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. Entsteht beim Mischen von Ammoniak und Senföl. Im reinen Zustand sind die farblosen Crystalle geruchlos. Die wässrige und alkoholische Lösung löst Chlorsilber sehr gut auf. Da die Verbindung gegenwärtig aber noch zu theuer ist, wird sie nur selten zum Fixiren der Chlorsilberdrucke benutzt. (Vgl. Seite 65).

Unterschwefligsaures Natron, Natriumhyposulfit, Fixirnatron, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Grosse, wasserhelle, luftbeständige Säuren. Beim Auflösen in Wasser kühlt sich die Flüssigkeit stark ab. Man benutzt sie zum Fixiren der Silberbilder (vgl. Seite 57).

Durch Säuren wird sie unter Schwefelabscheidung zer-
setzt (vgl. Seite 94).



Inhalts-Verzeichniss.

	Seite		Seite
Abschwächen der Negative	107	Borax	88, 147
Actino-Electricität	27	Brenzkatechin	50
Affinität	12	Brom	15, 154
Alaun	95, 97, 143	Bromide = Bromsalze.	
Albumin = Eiweiss.		Bromkalium	29, 86
Alkalien	51, 144	Bromkupfer	106, 147
Alkohol	145	Bromnatrium	14
Allotrope Modifikationen	3, 21, 48, 64, 115	Bromsilber	14, 29, 147
Allylsulfoharnstoff = Thiosinamin.		Bromsilberemulsion	30
Aluminium	145	Calomel = Quecksilberchlorür.	
Amidogruppe	51, 155	Carbonate = kohlensaure Salze.	
Amidol	52, 55, 69, 145	Celloidin	46
Ammoniak	64, 145	Celluloïd	148
Argentotypie	130	Chlor	4, 15, 154
Aristogen	146	Chloraluminium	148
Aristopapier	46	Chlorgold	20, 41, 148
Aromatische Körper	49	Chloride = Chlorverbindungen.	
Asphalt	146	Chlornatrium	4, 12, 40, 62, 145
Aether	146	Chlorsilber	8, 12, 40, 149
Atomgewicht	5, 6	Chlorwasserstoffsäure = Salzsäure.	
Aetznatron	52, 144	Chromalaun	149
Baumwolle	71	Chromgelatine	136
Belichtungszeit	17, 85	Chromoxyde	136
Benzol	48	Chromsäure	136
Berlinerblau	133, 140	Chromsaures Kali	136
Bichromate = doppelt-chromsaure Salze.		Citrate = citronensaure Salze.	
Blutlaugensalze vergl. Ferridcyankalium und Ferrocyankalium.		Citronensäure	45, 133, 149

	Seite
Citronensaures Eisen-	
oxyd	133, 149
Collodion	71
Copiren	29
Cyankalium	62, 149
Cyanotypie	134
Diamidophenol = Amidol.	
Doppeltchromsaures	
Ammon	150
Doppeltchromsaures	
Kali	136
Eikonogen	53
Eisenchlorid 131, 135, 150	
Eisenchlorür 131, 135, 150	
Eisenflecke	42
Eisenoxalat-Entwick-	
ler.	36, 151
Eisenoxyd	152
Eisenoxydul	152
Eisenvitriol	34, 73, 151
Eiweiss	44, 113, 144
Electricität 21, 90, 94,	
	115
Element	2
Emulsion	30, 45, 154
Entwickler (chemische) 29,	
	35, 47, 67
Entwickler (physika-	
lische).	67
Essigsaures Natron 69,	
	88, 152
Ferridcyankalium 133, 139,	
	147, 150
Ferridoxalat = oxal-	
saures Eisenoxyd.	
Ferrocyanalkalium 133, 140,	
	147, 150
Ferrooxalat = oxalsaures	
Eisenoxydul.	
Films	148
Fixiren	29
Fixirnatron = unter-	
schwefligsaures Natron.	

	Seite
Gallussäure 70, 130, 152,	160
Gelatine 29, 82, 132, 135,	143, 153, 160
Gerben	143, 148
Gerbsäure = Tannin.	
Goldchlorid	87
Goldchloridnatrium 148	
Höllenstein = Silber-	
nitrat.	
Halogene	154
Haltbarkeit der Silber-	
bilder	108
Hauchbilder	26, 77
Hydrochinon 50, 53, 69, 154	
Hydroxylamin	55, 154
Hydroxylgruppe 50, 144,	
	155
Jod	15, 154
Jodammonium	72, 155
Jodcadmium	72
Jodkalium	72, 156
Jodlithium	72
Jodsilber	72, 115, 156
Jodstrontium	72
Kaliumferridoxalat 126	
Kaliumferrooxalat 126	
Kaliumplatinchlorür 90	
Kallotypie	130
Kochsalz = Chlornatrium.	
Kohledruck	137
Kohlensaures Natron 54,	
	88, 156
Kohlenstoff	48, 157
Kupferbromid	145
Kupfervitriol	145, 157
Lakmus	144, 157
Latentes Bild 17, 33, 75,	
	116
Lichtdruck	124, 138
Lichtpausverfahren	
	123, 130

	Seite
M agnesium	157
M etastellung	50
M etol	55, 69, 158
M olekül	2
M olekül complexe	32, 83, 90
M omentphotographie	33
N atrium hyposulfit = unterschwefligsaures Natron.	
N atrium sulfit = schwef- ligsaures Natron.	
N atronlauge	52
N egativ	28, 33
O rtho-Amidophenol	51
O rthostellung	50
O xalsäure	33
O xalsaures Kali	33, 36, 127, 128, 158
O xalsaures Eisenoxyd	125, 130, 151
O xalsaures Eisenoxydul	16, 32, 36, 125, 151
P apier	42
P aramidophenol	51, 54, 69, 130, 158
P araphenylendiamin	51
P arastellung	50
P igmentdruck	124
P hosphor	21
P hosphorescenz	76
P hotoelectricität	21, 92, 116
P hotolyse = Zersetzung eines Körpers durch Licht.	
P hotolyt = lichtempfindliche Verbindung.	
P latin	90, 96, 126, 140, 159
P latinchlorid	159
P latinchlorür	159
P latinotypie	123, 125
P ositiv	28
P ottasche	156
P yrogall	52, 55, 68, 130, 159

	Seite
Q uecksilberchlorid	103, 160
Q uecksilberchlorür	160
Q uecksilberverstärkung	103
R adiometer	23
R adiophonie	22
R eduktion	13
R eduktionsmittel	15
R eifen der Bromsilber- emulsion	32, 98
R hodanaluminium	89, 160
R hodan ammonium	64, 89, 95, 160
R hodangold	89, 161
R hodankalium	63
S alpetersäure	11, 161
S alpetersaures Kali	31, 158
S alpetersaures Natron	12
S alpetersaures Silber = Silbernitrat.	
S alzsäure	128, 161
S ättigung	9
S auerstoff	9
S chwefel	21, 94, 99, 146
S chwefelausscheidung aus Tonfixirbädern	96, 99
S chwefelsaures Eisen- oxydul = Eisenvitriol.	
S chwefelsilber	60, 94, 109
S chwefeltonung	109
S chwefligsaures Na- tron	53, 61, 162
S elen	21
S ilber (Metall)	11, 61, 68, 73, 108, 140
S ilberalbuminat	45, 161
S ilberbromid = Brom- silber.	
S ilberchlorid = Chlor- silber.	
S ilberchlorür	14, 41, 94

	Seite		Seite
Silberniträt	11, 12, 19, 30, 161	Tonen	41, 87
Silberoxyd	9	Trockenplatte	28
Silberverstärkung	74, 103	Unterschwefligsaures	
Soda	156	Natron	38, 41, 57, 93, 162
Solarisation	116	Uransalze	139
Statische Electricität	24, 26	Verbindungen	4
Sublimat = Quecksilberchlorid.		Verstärkung der Negative	103, 140
Sulfoharnstoff = Thiocarbamid.		Wasser	9
Tannin	70	Weingeist = Alkohol.	
Thiocarbamid	64	Weinsäure	131
Thiosinamin	65, 97, 114, 162	Werthigkeit	9
		Zink	12, 35

Druckfehler.

Seite 1, Zeile 3: Leucipp statt Lencipp. Seite 12, Zeile 14:
 $\text{Zn} + 2 \text{Ag NO}_3 = \text{Zn (NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}.$



ED. LIESEGANG'S VERLAG, DÜSSELDORF.

Von demselben Verfasser erschien:

„Photochemische Studien“

Heft I

Düsseldorf 1894

Mark 1.—

Mark 1.—

Wir empfehlen diese Schrift zur Lectüre im Anschluss an die „Photographische Chemie.“ Sie geht auf einzelne Probleme näher ein, wie der Auszug aus dem Inhalts-Verzeichniss beweist:

„Sind die Silbersalze lichtempfindlich?“

„Mechanik der Photolyse“

„Nascirendes Silber“

„Photolyse und Electrolyse“ u. A.

Einige Urtheile der Presse:

„Die Themata sind von hohem theoretischen Interesse, und da in der Photographie die Praxis rein aus der Brust der Wissenschaft saugt, so ist jedem Photochemiker, der das Fach weiterzubilden bestrebt ist, die Lectüre der obigen Schrift, sowie die Vertiefung in die angeregten Fragen zu empfehlen.“

(Phot. Wochenblatt).

„Wir machen Alle, welche sich für die Photographie vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus interessiren, auf diese Schrift aufmerksam. Eine Menge Fragen von höchstem Interesse werden darin betroffen. — (Folgt Inhalts-Angabe). — Jede Seite dieses Werkchens legt Zeugniß von der tiefen Gelehrsamkeit seines Verfassers ab.“

(Bulletin de l'Association Belge de Phot.)

Unter dem gleichen Titel sollen in zwanglosen Zwischenräumen weitere Hefte herausgegeben werden.

ED. LIESEGANG'S VERLAG, DÜSSELDORF.

Soeben erschienen:

„Rhapsodie“

von

R. Ed. Liesegang.

Düsseldorf 1894. — Mark 2.—

Fussend auf der Entwicklungstheorie, welche der Verfasser im „Monismus“ gegeben hat, wird hier die Entwicklungsgeschichte der Sprache und des ästhetischen Geschmacks versucht. Auch hier ist der eigentliche Darwinismus verlassen.

Die alte formale Logik wird verworfen.

Einer Entwicklungsgeschichte der Weltanschauung eines einzelnen Menschen wird das Denken der Menschheit gegenüber gestellt: Phylo- und Ontogenese der Philosophie.

Das letzte Kapitel versucht eine Erlösung vom Materialismus, ohne jedoch die mechanistische Weltanschauung zu verlassen.



Ed. Liesegang's Verlag
Düsseldorf.

Handbuch des practischen Photographen.

Von Dr. Paul E. Liesegang.

Dreizehnte Ausgabe. Ueber 1000 Seiten. Mit 318 Abbildungen.

Gebunden. Preis 15 Mark.

Dieses Handbuch umfasst auf mehr als tausend Druckseiten alles, was dem practischen Photographen von Interesse sein kann, die **Aufnahme-Verfahren** mit **Gelatine-Emulsion** und mit **Collodion**, die **Druckverfahren** mit **Eiweisspapier**, mit den **neuen Gelatinepapieren**, mit **Chlorsilbercollodion** und mit **Kohlepapier** und ist durchaus nur **practischen** Inhaltes, jede theoretische Speculation sorgfältig vermeidend. Nach einer **geschichtlichen Einleitung** findet sich darin eine Beschreibung des **photographischen Apparates** der verschiedensten Objective, der Cameras, Stative und Belichtungsvorschriften (Momentverschlüsse). Es folgt die Anwendung des Apparates zum **Porträtiren**, illustirt durch zahlreiche Abbildungen von **Ateliers bekannter Photographen** des In- und Auslandes, die **Beleuchtung**, Einrichtung von Reflex- und Beleuchtungsschirmen, die **Rembrandt-Beleuchtung**, die **Hintergründe** und deren Anfertigung, die innere Ausstattung des Ateliers und das **Stellunggeben**. Hieran schliesst sich ein Aufsatz über **Landschaft** und **Architectur**, die Reiseausstattungen berücksichtigend, über **Magnesiumblitzlicht-Apparate**, die **Aufnahme von Panoramen** und über die Anfertigung von **Momentbildern**. Ein längerer Abschnitt ist der **Reproduction nach Stichen, Zeichnungen, Gemälden** u. der Copie nach Kunstwerken, Medaillen, Mustern und Maschinen gewidmet. Auch die **Stereoscopie** ist eingehend behandelt. Die zweite Abtheilung handelt von den **Collodionverfahren**, sie beschreibt die Einrichtung des

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Dunkelzimmers, die Geräthschaften, das Aufnahmeglas, die Bereitung sämtlicher Präparate, von der Collodionwolle an bis zum Firniss; die Präparation, Belichtung, Entwicklung u. s. w. der nassen Collodionplatte, das **Abziehen der Negative**; auf dreissig Seiten bringt sie eine Zusammenstellung der **Fehler und ihrer Abhilfe**, durch Holzschnitte erläutert. Dann folgt das noch so wenig bekannte Verfahren mit **Bromcollodion**, die Herstellung von umgekehrten, sowie von vergrösserten Negativen und das **Collodiontransportverfahren**; ein Abschnitt über **Ferrotypie**, und die Beschreibung der Trockenverfahren mit Badplatten wie mit **Bromsilbercollodion**, der auch wieder ein Fehlerverzeichnis angehängt ist. In der dritten Abtheilung findet man die Bereitung der **Bromsilbergelatine** eingehend beschrieben, ferner das Giessen, Trocknen, Zerschneiden, Verpacken und Aufbewahren der Platten, das Belichten, das Entwickeln mit Pyrogall, Eisenoxalat, Hydrochinon u. anderen Entwicklern, das Fixiren, Kräftigen und Abschwächen der Negative. Auch das Ablösen der Schichten, die **directe Reproduction** von Bildern, sowie das **Verfahren mit Gelatinefolien (Films)** ist hier beschrieben. Ein ausführliches Fehlerverzeichnis folgt zunächst, dann die Nachhilfe bei Gelatine-Negativen, sowie die Bereitung und Behandlung von **Bromsilberpapier**. Ein Capitel über das Centrifugiren der Emulsion bildet den Schluss. Die vierte Abtheilung ist dem Silberdruck gewidmet. Die Bereitung und Behandlung des **Eiweiss-** wie des **Arrowrootpapiers**, die **Negativretouche**, das **Drucken, Tonen, Fixiren und Auswaschen**, sowie das **Trocknen und Aufkleben** der Abdrücke ist hier beschrieben, es folgt ein **Fehlerverzeichnis**, Abschnitte über das Gelatiniren, das **Drucken mit Masken**, das **Vignettiren**, das **Eincopiren von Hintergründen**, über die **Negativcombination**, das **Salomonbild** und über **Abdrücke auf mattem Papier, auf Leinwand, Seide, Holz** etc. Ausführlich beschrieben ist ferner die **Photochromie**, das Druckverfahren mit **Chlorsilbercollodion** mit, wie ohne Entwicklung, die **Vergrösserungsverfahren** bei Sonnenlicht und künstlichem Licht, sowie eine ausführliche Beschreibung des **Druckverfahrens mit Aristopapier**. In der fünften Abtheilung ist das **Kohledruckverfahren** auf's eingehendste beschrieben, die Bereitung des Kohlepapiers, sowie dessen Behandlung für Abdrücke auf Papier, Glas, Carton, Zeichenpapier, Alba- und Silberplatten. Wiederum ist ein Fehlerverzeichnis angeschlossen. Dem Combinationsdruck, dem Eincopiren von Wolken u. dergl., der Negativ-Vervielfältigung, dem Vergrössern auf Kohle, der Retouche

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

sind besondere Capitel gewidmet. Ein Anhang befasst sich mit der **Bestimmung des Silbergehaltes** photographischer Bäder, mit dem **Wiedergewinnen des Goldes und Silbers** aus den **Rückständen**. Beigegeben sind ferner die **alphabetischen Inhaltsverzeichnisse**, aus denen man schnell jeden gewünschten Gegenstand nachschlagen kann. Es existirt zur Zeit kein anderes Lehrbuch, welches in **solcher Vollständigkeit** aller dem **practischen** Photographen Wissenswerthe mit **Hinweglassung** aller veralteten, sowie jeder theoretischen Betrachtungen enthält. Dass von früheren Auflagen des Werkes Uebersetzungen in die französische, englische, italienische, holländische und russische Sprache erschienen sind, beweist ebenso wie die günstige Beurtheilung seitens der Fachpresse, die Brauchbarkeit dieses Buches.

„Dr. Liesegang's wichtiges Werk über Photographie ist eines der vollständigsten practischen Lehrbücher, die bis jetzt veröffentlicht wurden, und enthält alle Details bis zur heutigen Stunde.“ Photogr. News. — „Wir sind überzeugt, dass diese Arbeit den Operateuren grosse Dienste leisten wird. Der Verfasser, wie jeder weiss, einer der Meister unserer Kunst, behandelt darin ex professo die meisten jetzt so sehr interessirenden Verfahren. Durch die resumirte Form und die treffliche Anordnung hat der Liebhaber der Photographie darin eine Art von Nachschlagebuch, worin er ohne Zeitverlust die gewünschte Belehrung findet. Wir danken unserem geehrten Collegen herzlich im Namen der photographischen Wissenschaft für das Werk.“ Moniteur de la Photographie. — „Ein sehr wichtiges Werk.“ Moniteur de la Photographie. — „Wir kündigen mit Vergnügen das Erscheinen einer neuen Auflage von Dr. Liesegang's Handbuch der Photographie an. Der grosse Abschnitt des Werkes, welcher der Beleuchtung und Stellung gewidmet ist, ist besonders werthvoll. Wir bedauern nur eins, dass das Buch in deutscher Sprache geschrieben ist und deshalb von den meisten unserer Leser nicht benutzt werden kann.“ Philadelphia Photographer. — „Die vorliegende Auflage des Liesegang'schen Handbuchs enthält durchweg nur brauchbare und durch langjährige Praxis bewährte Methoden. Das Handbuch hat in diesem seinem Rahmen schon so Vorzügliches geleistet, gar Mancher hat nach Anleitung desselben die Photographie erlernt, sodass es mit Recht als ein bewährtes und erprobtes bezeichnet werden darf.“ Dr. Jacobsens Industrie-Blätter.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Der photographische Apparat

und dessen Anwendung zur Aufnahme von Porträts, Ansichten, Reproduktionen.

Beschreibung photographischer Ateliers.

Von Dr. Paul E. Liesegang.

9. Aufl. 234 Seiten mit 148 Abbildungen. Preis 2.50 Mk.

(Zugleich I. Abtheilung von **Liesengangs Handbuch des praktischen Photographen**).

INHALT: Der photographische Apparat. Das Objectiv. Die Camera. Die Cassette. — **Belichtungs-Vorrichtungen.** Das Stativ. — **Das Porträt.** Das Glashaus. Atelier von Prof. F. Luckhardt in Wien. Atelier durch O. G. Reylander in London erbaut. Atelier von Adam Salomon in Paris. Atelier von F. Pearsall in Brooklyn. Atelier von H. Rocher in Chicago. Atelier von J. Notman in Montreal. Anderes Atelier von J. Notman in Montreal. Das Atelier van Bosch. Atelier von Wegener & Mottu in Amsterdam. Atelier von Wenderoth, Taylor & Brown in Philadelphia. Atelier von Ch. Reutlinger in Paris. Atelier von W. Rulofson in San Francisco. Atelier von J. F. Klinger in Braunau a. Inn. Ateliers in Crefeld und Elberfeld. Tunnel-Ateliers. Südfront-Ateliers. Ventilation und Verglasung. — **Beleuchtung des Porträts.** — **Die Rembrandt-Beleuchtung.** — **Der Hintergrund.** **Ausstattung des Ateliers.** — Kopfhalter. Schutz des Apparats gegen störende Reflexe. Stellung der Person. Gruppenbilder. — **Landschaft und Architectur.** — Dunkelzelt. Zeltwagen. Architecturen, Interieurs, Höhlen, Bergwerke usw. — **Magnesium-Blitzlichtapparate.** — **Aufnahmen von Panoramen mit dem Rotationsapparat.** **Momentbilder.** Künstlercamera, Rollcassette, Kodak-Camera, Camera für Serienaufnahmen. — **Reproduction von Stichen, Zeichnungen, Gemälden u. dergl.** — Aufnahme von Strichzeichnungen. Aufnahme von Gemälden. — **Copien nach Kunstwerken, Medaillen, Fabrikmustern und Maschinen.** — **Stereographie.** Stereoscop-Camera. Copircamera. Amerikanische Stereoscope. **Alphabetisches Inhaltsverzeichniss.**

„Der wohlbekannte Name des Verfassers macht eine detaillirte Analyse dieses überaus nützlichen und practischen Werkes überflüssig. Der Amateur wie der Künstler finden in demselben genaue und sichere Angaben, die auf die lange Erfahrung des Herrn Liesegang sich stützen. Wir empfehlen unsern Lesern, sich dieses Werk anzuschaffen.“

Journal der Photographie, Paris.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Die Collodionverfahren.

Nasses und trockenes Collodion, sowie das Collodion-Transportverfahren.

Von Dr. Paul Liesegang.

(Zugl. Abth. II von Liesegang's Handbuch des pract. Photographen).

INHALT: Das nasse Collodionverfahren. Geschichtliches. Das Dunkelzimmer. Geräthe für das Arbeitszimmer. Das Aufnahmeglas. Lösungen zu Collodion-Negativen. Das Silberbad. Die Präparation der lichtempfindlichen Platte. Die Belichtung in der Camera. Das Entwickeln. Das Fixiren. Das Verstärken fixirter Negative. Schwächung der Negative. Das Lackiren. Das Aufbewahren der Negative. Das Entfernen des Lacks von Negativen. Das Abziehen der Negativschicht vom Glase. Fehler beim Negativverfahren mit nassem Collodion und deren Ursachen. Das Feuchthalten der Collodionschicht bei langen Belichtungen, Ausflügen u. dergl. Verfahren mit Bromcollodion. Umgekehrte Negative. Vergrösserte Negative. Anwendung der Vergrösserungslaterne bei Tages- und Sonnenlicht. — **Das Collodiontransport-Verfahren.** — **Ferrotypen**, oder direct positive Bilder auf schwarz-lackirten Blechtafeln. Entwickler für Ferrotypen. Das Schönen und Coloriren der Ferrotypen. Direct positive Glasbilder. — **Trockenverfahren.** — **Das Kaffee-Verfahren.** — **Negativverfahren mit Collodion-Emulsion.** Die Bereitung der Emulsion. Entwicklung mit kohlensaurem Ammon. Entwicklung mit Eisenoxalat. Fehler. **Alphabetisches Inhaltsverzeichniss.**

„Wer mit nassem Collodion arbeitet oder in die Praxis desselben eingeweiht werden will, der findet in Dr. Liesegang's Buch „Die Collodionverfahren“ einen zuverlässigen Führer durch alle Theile des Verfahrens auch für die Arbeit mit Collodion-Emulsion.“ British Journal. — „Die wesentlichen Capitel dieses Buches sind voll von nützlichen Belehrungen und enthalten die letzten Vervollkommnungen der Verfahren, sie sind Muster von Genauigkeit und knapper Fassung. Unser geehrter College, Dr. Liesegang, unsern Lesern seit lange bekannt, hat unserer Kunst durch eine grosse Zahl practischer Verbesserungen wichtige Dienste geleistet. Sein Name ist durch seine literarischen Arbeiten den Photographen aller Länder familiär.“ Saint Louis Practical Photographer.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Die Bromsilber-Gelatine.

Ihre Bereitung und Anwendung.

Von Dr. Paul E. Liesegang.

7. Aufl. 214 Seiten mit 74 Abbildungen. Preis 2.50 Mark.
(Zugl. Abth. III von Liesegang's Handbuch des pract. Photogr.)

INHALT: Geschichtliches. Das Bromsilber. Die Gelatine. Die Herstellung der Emulsion. Das Dunkelzimmer für die Emulsionsbereitung. a) Koch-Emulsion. b) Ammoniak-Emulsion. c) Schwach empfindliche Emulsion. **Geräthe.** Die Glasplatten. Das Begiessen der Platten. Platten-Präparirmaschinen. Das Trocknen der Platten. Das Zerschneiden der Gelatineplatten. Das Verpacken und Aufbewahren der Platten. Die Belichtung. Das Entwickeln der Negative. Entwicklung mit Pyrogall. Haltbare Pyrogall-Lösungen. Das Entwickeln mit Eisenoxalat. Jod und Fixirnatron im Eisenoxalat-Entwickler. Cyansilber im Entwickler. Sensibilatoren. Das Entwickeln mit Hydrochinon. Der Hydroxylamin-Entwickler. Paramidophenol-Entwickler. Andere Entwickler. Schaukelvorrichtung. Das Fixiren. Das Alauniren. Das Waschen der Negative. Das Trocknen der Negative. Kräftigung zu dünner Negative. Mit Quecksilberchlorid. Mit Jodquecksilber. Mit Bromquecksilber. Mit Eisenvitriol. Mit Gallussäure. Mit Pyrogall und Uran. Mit Hydrochinon. Mit Silbernitrat. Das Abschwächen zu kräftiger Negative. Mit Blutlaugensalz. Mit Eisenchlorid. Mit Chlorkupfer. Mit Kupfervitriol. **Aufnahmen mit feuchten Gelatineplatten. Farbenempfindliche Platten. Negativpapiere und Folien (Films). Fehler, deren Ursache und Abhülfe.** Fehlerhafter Zustand der Emulsion. Fehler beim Präpariren der Platten. Beim Trocknen. Beim Entwickeln. Beim Fixiren. Beim Waschen der Negative. Beim Trocknen der Negative. Beim Verstärken. Beim Abschwächen mit Eisenchlorid. Beim Firnissen. Beim Drucken. **Nachhülfe bei Gelatinenegativen. Directe Reproduction von Bildern, Negative nach Negativen, Positive nach Positiven. Abziehbare Gelatineschichten. Umgekehrte Negative. Abdrücke auf Bromsilbergelatine-Papier. Tönen der Abdrücke. Das Centrifugiren der Emulsion.**

„Mit einem Worte, eine vortreffliche Anleitung für alle, die mit dem Bromgelatine-Verfahren zu thun haben.“
Bulletin Belge. — „— Ein sehr werthvolles Handbuch.“
Chemikerzeitung.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Der Silberdruck

und das Vergrössern photographischer Aufnahmen.

Von Dr. Paul E. Liesegang.

1. Aufl., 276 Seiten mit 32 Abbildungen. Preis 2.50 Mark.

(Zugleich Abtheilung IV von **Liesegang's Handbuch des practischen Photographen**).

INHALT: Der Silberdruck. Geschichtliches. Behandlung der Negative vor dem Drucken. Negativ-Retouche. Bereitung des Albuminpapieres. Das Silbern des Papiers. Dauerpapier. Räuchern des gesilberten Papiers mit Ammoniakdämpfen. Das Drucken. Das Tönen der Abdrücke. Goldbad. Tonbad mit Kreide. Tonbäder mit Chlorkalk. Tonbad mit wolframsaurem Natron. Concentrirtes Tonbad. Tonbad für Dauerpapier. Tonbad mit Rhodan-Ammonium. Das Fixiren. Combinirtes Ton- und Fixirbad. Das Auswaschen der Bilder. Das Trocknen und Aufkleben der Abdrücke. Fehler beim Drucken. Fehler im Rohpapier. Fehler im Albuminpapier. Fehler beim Silbern. Fehler beim Trocknen des gesilberten Papiers. Fehler beim Drucken. Fehler beim Tönen. Fehler beim Fixiren. Fehler nach dem Trocknen. Fehler beim Waschen und Trocknen. Fehler nach dem Aufkleben. Das Fertigmachen der Abdrücke. Das Gelatiniren der Papierbilder. Das Drucken mit Masken. Das Vignettiren. Das Eincopiren anderer Hintergründe und die Negativ-Combination. Das Salomonbild. Abdrücke auf mattem Papier. Abdrücke auf Leinwand, Seide, Holz usw. **Photochromie. Chlorsilber-Collodion.** A. Glasbilder. B. Papierbilder. C. Abziehbilder. D. Negativ-Reproduction. Abdrücke mit Gallussäure-Entwicklung. Chlorsilber-Collodion mit Eisen-Entwicklung. **Chlorsilber-gelatine. Vergrößerungs-Verfahren.** Vergrößerungen mit der Solar-Camera. Der Spiegel-Apparat. Die parallaxische Solar-Camera. Vergrößerung mit electrischem Licht. Vergrößerung mit Kalklicht. Das Tönen der Abdrücke. Das Fixiren der Abdrücke. Das Ausschneiden und Aufkleben. Aristobilder auf Glas. Fehler beim Aristodruck.

„Das Buch ist ein werthvoller Führer durch die verschiedenen Branchen des Druckverfahrens.“ Brit. Journal.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Der Kohledruck

und dessen Anwendung beim Vergrößerungsverfahren.

Von Dr. Paul E. Liesegang.

10. Aufl., 144 Seiten mit 25 Abbildungen. Preis 2.50 Mark.
(Zugl. Abth. V von Liesegang's Handbuch des pract. Photogr.)

INHALT: Geschichtlicher Ueberblick. Die verschiedenen Arten des Kohledrucks. Von den Räumlichkeiten. Präparate. Herstellung der zum Kohledruck benötigten Papiere. Das Negativ. Das Empfindlichmachen des Kohlepapiers. Photometer. Die Belichtung des Kohlepapiers. Papierbilder mit einfachem Transport. Entwickeln. Alauniren und Cartonniren. Papierbilder mit doppeltem Transport. Kohlebilder mit Spiegelglanz. Uebertragen der auf Entwicklungspapier befindlichen Abdrücke auf andere Flächen. Altabilder. Bilder auf Carton. Abdrücke auf Zeichenpapier, die in Kreide- oder Wasserfarben ausgeführt werden können. Abdrücke auf Leinwand für Oelmalerei. **Diapositive auf Glas oder Glimmer** für Fenster, Lichtschirme, Stereoscop oder Laterna magica. **Bilder auf Silberplatten.** Das Färben der Kohlebilder. Der Kohledruck bei heissem Wetter. Farbige Gelatinebilder. **Combinationsdruck** nach mehreren Negativen. **Eincopiren** von Hintergründen, Wolken, Einfassungen. **Transparentbilder in zwei Farben.** **Directe Kohlebilder.** **Negativ-Vervielfältigung.** **Diapositive für Vergrößerungen.** **Vergrößerung in der Solarcamera.** **Fehler und ihre Ursachen.** **Alphabetisches Inhalts-Verzeichniss.**

„— Wir empfehlen dem Practiker die Anschaffung dieses Werkchens als die geeignetste Monologie über den betreffenden Gegenstand.“ Phot. Monatsblätter. — In diesem wundervollen Werke findet man einen ungeheuren Vorrath von Belehrung über das wichtige Kohleverfahren. Die Behandlung ist eine solche, dass das Werk eine ausgezeichnete Geschichte der Kunst, ein unschätzbares Handbuch für den Anfänger und ein Nachschlagebuch für den erfahrenen Drucker bildet. Das Werk sollte in jedes Photographen Bibliothek stehen.“ British Journal of Phot.

Zur Vervollständigung

werden den vorstehend angeführten fünf einzelnen Abtheilungen die **Einleitung**, der **Anhang**, das **Hauptregister** samt der **Einbanddecke** zum

„**Handbuch des practischen Photographen**“
zum Preise von 1.50 Mk. nachgeliefert.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Die Retouche

photographischer Negative und Abdrücke.

Mit Abbildungen
und anatomischen Zeichnungen von Prof. H. Mücke.

2. Auflage, 200 Seiten. — Preis 4 Mark.

Inhalt: Photographie und Retouche. — Ueber Retouche im Allgemeinen. — Negativ-Retouche. — Vorbereitung der Negativschicht. — Das Retouchiren. — Reproduktionen. — Diapositive. — Vergrösserte Negative. — Bleistiftretouche. — Retouche mit Wasserfarben. — Retouche mit Oel- und Firnissfarben. — Negativretouche mit der Nadel. — Das Retouchiren des Gesichts und der Hände. — Negativretouche mit Röthel und schwarzer Kreide. — Retouche von Landschaftsnegativen. — Das Retouchiren grosser Köpfe. — Materialien zur Negativretouche. — Retouchirfirnisse. — Retouchirpulte. — Die americanische Retouchirmaschine. — Positiv-Retouche. — Das Ausflecken. — Ueber die Benutzung von Graphit- und Crayonstiften zur Positivretouche. — Retouche der Aristodrücke. — Vanderweyde-Bilder. — Das Coloriren der Eiweissbilder mit Aquarellfarben: a) Allgemeines; b) die farbige Ausführung. — Ueber die Behandlung von Vergrösserungen mit Crayons. — Ausgeführte Drucke auf Bromsilbergelatine-Kornpapier. — Retouche von Drucken und Vergrösserungen auf glänzendem Bromsilberpapier. — Das Emailliren der Albuminbilder. — Photochromie. — Verfahren zur Herrichtung des Albuminpapieres für farbige Retouche. — Retouchiren und Ausflecken der Kohlebilder. — Retouche der Lichtdruckplatten. — Das Retouchiren und Firnissen der Lichtdrucke.

Anhang: Das Bleichen überzeichneter Albumindrücke für Zinkätzung. — Farben und Farbenharmonie.

„Das Buch enthält viel Nützliches und kann bestens empfohlen werden.“ Phot. Correspondenz.

„Wir hoffen, dass dies Buch bald in den Händen aller strebsamen Retoucheure sein wird.“ Phot. Wochenblatt.

„Das Buch, welches wiederum die bekannte hübsche Ausstattung zeigt, ist in der That ein sehr werthvolles welches wir den vielen, in diesem Lande ansässigen Retoucheuren, welche deutsch verstehen, mit gutem Gewissen empfehlen können.“ Phot. Times, New-York.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Eine Wanderung durch die photographischen Ateliers von Europa.

Von H. Baden Pritchard.

Autorisirte deutsche Ausgabe. Mit 43 Holzschnitten.

176 Seiten. Preis 3 Mark.

INHALT: Das Empfangszimmer. Ausstattung und Gebrauch des Empfangszimmers. Prohebilder. Preise von Photographien. Club-Porträts. **Bildsorten.** Boudoirporträts. Cabinetbilder. Cartes émaillées (gelatinirte Bilder). Cartes russes. Cartes Van Bosch. Imperialformat. Makart-Format. Nadar-Format. Panel-Format. Porträts Paris. Promenade-Porträt. Salomon-Porträt. Visitenkarten. **Das Atelier.** Apparate in demselben. Hintergründe. Beleuchtungsschirme. Möbel und Beiwerk. Bauart und Beleuchtungsvorrichtungen. Ateliers mit elektrischem Licht, mit Gaslicht. Stellunggeben und Belichten. Aufnahmegegenstände. Ballonphotographien, Kinderporträts, Porträts, Gruppen, Reiterbilder, Landschaften, Damenporträts, Genrebilder, Alterthümer, Architecturaufnahmen, Studienbilder, Phantasiebilder, Interieurs. **Das Dunkelzimmer und Laboratorium.** Apparate Actinometer. Ballon-Apparat. Cameras. Objectivbeschatter, Stativ, elektrische Camera, Copircamera, Kinder-camera, Wechselbrett, Rollcassette, Emulsions-Aufträger-Hygrometer. Iconometer. Kopfschirm. Momentverschluss. Silberbadschalen. Trockenschrank für Gelatineplatten. Walze aus Sammet für Photolithographie. Waschgefäß. **Verfahren.** Collodion. Collodiontransportbilder. Colorirte Photographien. Copiren. Einstäubeverfahren. Klebmittel. Kohledruck. Röthelverfahren. Photographie auf Leinwand. Lichtdruck. Opalglasbilder. Photolithographie. Zinkätzung. Platindruck. Retouchiren. Rückstände. Ueberziehen der Platte mit Bromgelatine Vergrössern und Drucken. Woodburydruck. **Negative.** Aufbewahrung. Entwicklung. Prüfung der Empfindlichkeit, der Zusammensetzung. Lackiren. Retouchiren. Verstärken. Zerbrochene Negative. **Rückstände.**

„Verfasser lässt an sechzig Ateliers Revue passiren in diesem nützlichen Buche, das für alle, die einen Gesamtüberblick über den practischen Betrieb der bedeutendsten photographischen Geschäfte erhalten wollen, unentbehrlich ist.“

Moniteur de la Photogr.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Handbuch der Chemigraphie und Photochemigraphie.

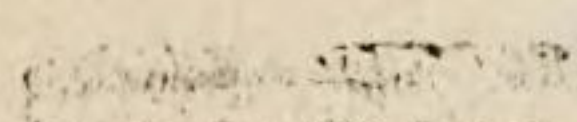
(Anleitung zur Herstellung von Zinkätzungen).

Von J. O. Mörch.

156 Seiten mit 15 Abb. und 8 Tafeln. Preis 4 Mark.

INHALT: Einleitung. Erster Theil: Materialienkunde. Maschinen und Geräthschaften. Das Atelier des Chemigraphen. Zweiter Theil: Der Umdruck der Zeichnung und dessen Behandlung bis zur Aetzung. a) Umdrucke von Autographien, b) und c) Ueberdrucke und Steinzeichnungen. Typen, Buchdruckplatten. Tiefdruckplatten. d) Anastatische Umdrucke. e) Photographische Fett- und Harzabdrücke. **Die weitere Behandlung der umgedruckten Zeichnung.** a) Die Behandlungsweise der französischen Aetzmethode. b) Die österreichische Methode. — Verstärken mit der Walze. — Das Einschwärzen mit dem Schwamm. — Fehler beim Verstärken. **Die Aetzung und deren Zwischenmanipulation bis zur Montirung des Clichés.** Die Aetzung nach französischem System. Das österreichische Aetzverfahren. Die Anätzung. Die Mittelätzung. Die Tiefätzung. Rundätzung. Reinätzung. Probedrucke. **Das Fertigmachen und Montiren des Clichés.** Die Reproductionsphotographie. Apparate zur Reproductionsphotographie. **Die Herstellung des Negativs.** Herrichtung der Glasplatten. Das Scharfeinstellen des Originals. Silbern der Platte. Die Exposition. Entwicklungsprocess. Verstärkung. Das Abziehen von Negativen. Der Bromsilbergelatineprocess für Strichreproduction. Einiges über die zur Reproduction gelangenden Originale. **Die Copirverfahren.** Das Asphaltverfahren. Die Chromgummi- und Chromalbuminverfahren. Das Gelatinepapierverfahren. **Clichés nach Naturaufnahmen.** a) Secundäres Korn oder Strichlagen. b) Directes Korn. Schlusswort. **Alphabetisches Inhaltsverzeichniss.**

„Wir begrüßen das Buch mit aufrichtiger Freude, indem es eine von uns schon bezeichnete Lücke in trefflicher Weise ausfüllt.“ Phot.Wochenbl. — „Vorliegendes Werk ist die Arbeit eines Chemigraphen, der inmitten der Praxis steht und dabei die Feder mit seltener Klarheit und Frische zu führen weiss. Das Werk wird jedem nützlich sein, der Chemigraph ist oder es werden will.“ Freie Künste.

 Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Das Glashaus und was darin geschieht.

Von H. P. Robinson.

Autorisirte deutsche Uebersetzung.

2. Auflage.

130 Seiten mit 32 Abbildungen. Preis 2,50 Mark.

INHALT: Verschiedene Arten von Glashäusern. Die beste Form des Glashauses. Hintergründe. Beiwerk. Die Beleuchtung. Ueber Stellunggebung und Arrangement bei Portraitaufnahmen. Der Kopf. Das Brustbild. Das Kniestück. Aufnahmen in ganzer Figur. Gruppen. Gruppen im Freien. Kinderaufnahmen. Der Ausdruck im Portrait. Ansichten und Wünsche der die Aufnahme begleitenden Freunde. Vom Lächeln. Aehnlichkeit. Vom Retouchiren. Winke für solche, die sich photographiren lassen wollen. Die Ausstattung photographischer Bilder. Die Erziehung des Photographen.

„Der neueste von Robinson's zahlreichen Beiträgen zur photographischen Literatur liegt uns vor und kennzeichnet sich als eine äusserst nützliche und gediegene Publication. Das Buch enthält in interessanter und ansprechender Form einen Schatz werthvoller Belehrung für den Anfänger wie für den Veteran, für den Amateur und für den Berufsphotographen, und da dasselbe das Resultat vieljähriger practischer Erfahrung eines um die künstlerische Seite der Photographie hochverdienten Mannes ist, darf dem Werkchen eine allseitig freundliche Aufnahme wohl mit Sicherheit prophezeit werden.“ *British Journal of Phot.* — „Wer sich über alles, was im Glashaus vorgenommen wird, unterrichten und gleichzeitig den Genuss einer äusserst angenehm berührenden Lectüre haben will, dem empfehlen wir, nachzulesen, was Hr. Robinson in seinem neuen Werkchen sagt.“ *Phot. News.* — „Wir haben das Vergnügen gehabt, ein photographisches Handbuch zu lesen, welches uns in jeder Weise befriedigt hat; ebenso zum Vergnügen gereicht es uns, jetzt einiges darüber schreiben zu können. — Wir hoffen unsere Leser überzeugt zu haben, dass sie beim Durchlesen des Robinsonschen Buches ein paar angenehme Stunden verbringen werden.“ *Amateur Photographer.*

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Der Lichtdruck und die Photolithographie.

Von Dr. Jul. Schnauss.

5. vermehrte Auflage. 176 S. Mit 28 Abb. und 3 Tafeln.

Preis 4 Mark.

INHALT: Einleitung. Photochemie der Bichromate in Verbindung mit organischer Substanz. Ueberblick über die wichtigsten Druckverfahren mittels Chromgelatine. — **Spezieller Theil**
a) Praxis des Lichtdrucks. Geräthschaften. Chemikalien und Präparate zum Lichtdruck. Bereitung der Lichtdruckplatten. Ueber die für den Lichtdruck geeignetsten Negative. Der Druck in der Presse. Das Retouchiren und Firnissen der Lichtdrucke. Andere Lichtdruckverfahren. Fehler beim Lichtdruck. 1. Bei der Präparation der Platten. 2. Während des Druckens. Der Schnellpressendruck. Vereinfachter Lichtdruck. Einige andere Anwendungen des Lichtdrucks. 1. Lichtdrucke in natürlichen Farben. 2. Zauberlichtdruck. 3. Der photographische Glasdruck. 4. Allgeyer's Vorschriften für Lichtdruck. 5. Lichtdruckplatten für den Buchdruck. —
b) Praxis der Photolithographie. — **Vorbereitendes.** Der autographische Druck. Die Asphaltmethode. Directe Chromolithographie auf Stein. Der photolithographische Ueberdruck mittels chromirten Papiers. Verwandlung der Ueberdruckbilder in Asphaltbilder. Ueber die Negative zur Photolithographie. Die Anwendung des Kohledrucks auf die Photolithographie. Gravirte Negative für die Photolithographie. Photolithographie in Halbton. Anhang. Alphabetisches Inhaltsverzeichniss.

„Das vorliegende Werkchen des auf photographischem Gebiete hervorragenden Verf.'s ist bereits zu bekannt, als dass es nöthig wäre, den der Bearbeitung zu Grunde gelegten Plan eingehend wiederzugeben. Es genügt, darauf hinzuweisen, dass der Verf. die auf Grund seiner langjährigen Praxis gesammelten Erfahrungen in abgerundeter Form hier niedergelegt und dadurch ein Werkchen geschaffen hat, welches besonders auch dem Practiker die werthvollsten Winke und Anweisungen bietet. Dass die durch die neuesten Fortschritte wünschenswerth erschienenen Zusätze und Erweiterungen gemacht worden sind, braucht wohl kaum bemerkt zu werden. Einen erfreulichen Beweis für die zunehmende Verbreitung des Werkchens erblicken wir in dem Umstande, dass dasselbe neuerdings in das Englische übersetzt worden ist. Chemiker-Zeitung, Cöthen.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Die modernen Lichtpaus-Verfahren

zur Herstellung exacter Copien nach Zeichnungen, Schriften,
Stichen etc., mit Hilfe lichtempfindlicher Papiere.

3. vermehrte Aufl. 89 Seiten. Mit Abbildungen.

Preis 2 Mark.

INHALT: Die Lichtpausverfahren. Verfahren mit Silber-
salzen. Herstellung von haltbarem, gesilberten Papier.
Die Schalen. A. Bereitungsweise des citronensauren Silber-
papiers. B. Bereitungsweise des gewaschenen Silberpapiers.
C. Aufbewahrung von gesilbertem Papier. Anleitung zum
Copiren. Fixirung. Das Vergolden. Combinirtes Ton-
und Fixirbad. Schnell-Copirverfahren. **Verfahren mit Eisen-
salzen.** Verfahren mit Eisen und rothem Blutlaugensalz.
Weisse Linien auf blauem Grund. Präparation
mit Eisen und rothem Blutlaugensalz. Präparation mit
Eisen und Entwicklung mit rothem Blutlaugensalz. Prä-
paration mit Eisenchlorid (Poitevin). Präparation mit Oxal-
saurem Eisen (Carey Lea). Verfahren mit Eisen und gelbem
Blutlaugensalz. Blaue Linien aufweissem Grund.
Präparation mit Chloreisen und Citronensäure (Collache).
Präparation mit citronensaurem Eisen und Chloreisen
(Pizzighelli). Präparation mit Eisenchlorid und schwefel-
saurem Eisenoxyd. Präparation mit Chloreisen und Oxal-
säure (Gaget). Verfahren mit Eisen und Gallussäure.
Violetttschwarze Linien aufweissem Grunde.
Verfahren mit Chromsalzen. Das Kohleverfahren. Weisse
Linien auf schwarzem Grund. Papyrographie. Der Anilin-
druck. **Abdrücke auf Holz für Xylographen.** Verfahren mit
Chlorsilber. Verfahren mit Chromsalz nach Leth. Ver-
fahren mit Papyrographie. Verfahren mittels Blaudrucks

„Das Werk zeichnet sich durch eine sehr klare, leicht
verständliche Darstellungsweise aus und ist daher auch
für solche nützlich, welche von der Photographie nichts
verstehen. Da es in den Kreisen auch der Architecten,
Techniker u. s. w. angewendet werden soll, so ist dies ein
um so bedeutungsvollerer Vorthail. Auf die neueren
Erfahrungen ist Rücksicht genommen. Das Buch kann
allgemein empfohlen werden.“ Phot. Wochenblatt.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Die Projectionskunst

für Schulen, Familien und öffentliche Vorstellungen.

Nebst einer Anleitung zum Malen auf Glas und Beschreibung optischer, chemischer und electrischer Versuche.

9. Auflage. 283 Seiten. Mit 119 Abbildungen.

Preis 5 Mark.

INHALT: Die Projectionskunst. Die verschiedenen Lichtquellen. Das optische System des Projections-Apparates. Der Condensor. Das Objectiv. Der Bildhalter. Stativ für Projections-Apparate. Die Wand. Der dunkle Raum. Die Centrirung des Lichtpunktes. **Laternen mit Oelbeleuchtung.** Doppel-Apparat für Oelbeleuchtung. **Laterne mit Petroleum-Beleuchtung oder Sciopticon.** Die Anwendung des Sciopticons. Regulirung der Petroleumlampen. Doppel-Sciopticon. **Das Kalklicht.** Bereitung von Sauerstoffgas. Die Gassäcke und Verbindungsschläuche. Sauerstoffgenerator mit Gasometer. **Wasserstoffbereitung.** Continuirliche Herstellung von Wasserstoffgas. Der Kalk-Cylinder. Die Kalklichtbrenner. Sicherheitsvorrichtungen gegen Explosionsgefahr. Das Projiciren mit Kalklicht. Gasdruck und Gasentweichung. **Das Kalklicht im Sciopticon.** Kalklicht mit Sauerstoff und Alcohol oder Sauerstoff mit Gasolin. Dissolver für Doppel-Apparate mit Kalklicht. Dreifache Laterne. Dissolver für drei Laternen. Vorrichtung zum Projiciren undurchsichtiger Gegenstände. **Projectionsbilder.** Zeichnungen auf Glas. Statuen auf mattem Glas. Astronomische Tafeln. Glasphotogramme für Projectionen. Photoreliefdruck oder Woodburydruck. **Das Malen von Glasbildern mit Wasserfarben.** **Das Malen mit Diaphanfarben.** Farbige Glasscheiben. Darstellung von Schneefall. Darstellung des Blitzes. Der Vorhang. Bewegliche Bilder. Das Kaleidoskop. Das Pandiskop. Bewegliche Schiffsbilder. Springbrunnen. Farbige Springbrunnen. Versuche mit Complimentärfarben. Das Cromodrom. Darstellung der Lichtbrechung. Darstellung des Regenbogens. **Experimente mannichfacher Art.** Der begleitende Vortrag.

„Für alle, die mit der Projectionskunst irgendwie zu thun haben, sei es nun, dass sie in befreundeten Privatreisen, sei es, dass sie vor einem grösseren Publicum damit auftreten wollen, ist dieses Werk das geeignetste Hilfs- und Nachschlagebuch.“ Phot. Wochenblatt.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Photographischer Zeitvertreib.

Eine Zusammenstellung einfacher und leicht ausführbarer

Beschäftigungen und Versuche

— mit Hilfe der CAMERA. —

Von Hermann Schnauss.

Vierte, vermehrte Auflage. 200 Seiten.

Mit 133 Abbildungen.

Preis 2 Mark. Elegant gebunden 3 Mark.

„Wir empfehlen die Lectüre des Buches jedem Liebhaber der Photographie; er wird reiche Anregung aus derselben ziehen.“ Kunst für Alle.

„Die Schrift von Schnauss ist, kurz gesagt, einzig in ihrer Art und verdient in den Händen Aller zu sein, welche sich mit photographischen Versuchen beschäftigen.“ Gaea.

Die Blitzlicht-Photographie.

Anleitung

zum

Photographiren bei Magnesiumlicht.

Von Hermann Schnauss.

136 Seiten. Mit 45 Abbildungen und 8 Tafeln.

Preis geheftet 2 Mark. Elegant gebunden 3 Mark.

„Dieses Büchlein dürfte vielen Amateuren recht erwünscht sein, denn es existirt unseres Wissens bisher keine so vollständige Zusammenstellung aller diesbezüglichen Apparate und Utensilien, die zu den so beliebt gewordenen Blitzlicht-Aufnahmen dienen, und ihr Gebrauch ist mit Sachkenntniss und Deutlichkeit erläutert, so dass selbst der Neuling mit Sicherheit diese Art der Aufnahmen cultiviren kann.“ Die Photographie.

„Diese Anleitung ist das vollständigste und beste Werk, das über den betreffenden Gegenstand veröffentlicht wurde. — Eine englische Uebersetzung desselben wäre sehr erwünscht.“ Wilson's Phot. Magazine.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

W. K. Burton's

A B C der modernen Photographie.

Deutsche Ausgabe. Herausg. v. Hermann Schnauss.

6. Auflage. 136 Seiten. Mit 15 Abbildungen.

Preis 1.50 Mark.

INHALT: Der Apparat. Chemikalien. Dunkelzimmer. Belichtung der Platten. Entwicklung mit Eisenoxalat. Entwicklung mit Pyrogall. Objective. Landschaftsaufnahmen. Anwendung der verstellbaren Visirscheibe und des verschiebbaren Objectivbrettes. Augenblicksaufnahmen. Porträts. Fehler und deren Abhilfe. Verstärkung der Negative. Firnissen. Papiernegative und Gelatinefolien. Drucken und Tönen mit haltbar gesilbertem Papier. Silbern des Albuminpapiers. Fehler beim Silberdruck. Aufkleben. Satiniren und Aufbewahren. Platindruck. Aristodruck. Schnelldruckpapiere. Vignettiren. Eincopiren von Wolken. Diapositive. Vergrößerungsverfahren. Tabelle der Belichtungszeiten.

Anleitung zum Photographiren.

Enthaltend: Die Negativ-Verfahren. — Fehler und deren Abhilfe. — Die Ferrotypie. — Die Druckverfahren mit Eiweisspapier. Aristopapier, Kohlepapier und Bromsilberpapier. — Directes Vergrössern auf Papier. — Der Platindruck.

8. Auflage. 88 Seiten. Preis 1 Mark.

„Die für die Photographie schon seit Jahren unermüdliche Verlagsbuchhandlung hat mit den vorliegenden beiden Schriften einen glücklichen Griff gethan, indem sie zwei Anleitungen zu einem höchst niedrigen Preise herausgab, welche für den ersten Unterricht im Photographiren Alles leisten, was man von solchen Anleitungen erwarten darf. Das bezeugen auch am besten die wiederholten Auflagen dieser Schriften. Man sollte aber beide stets zusammen kaufen, da Nr. 2 (Anleitung) weiter geht, als Nr. 1 (A B C) durfte, ohne sich zu weit auszudehnen. Diese Nr. 1 aber gehört ohne Zweifel zu den besten Anleitungen in kürzester Fassung und verständlicher Sprache. Das Beste in dem Ganzen ist, dass die handliche Schrift nichts voraussetzt, sondern Alles erläutert.“ Natur.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Ferrotypie.

**Anleitung zur Anfertigung von Photographien auf
Blechplatten.**

11. Auflage. 50 Seiten mit Abbildungen. Preis 1.50 Mark.

INHALT: Die Ferrotypie. Das Glashaus. Das Dunkel-
zimmer. Der Apparat. Die Ferrotypplatte. Ferrotypcollodion.
Das Silberbad. Die Entwicklung des Bildes. Die Fixir-
lösung. Das Verfahren. Schleier und andere Fehler. Ge-
latine-Emulsions-Ferrotypplatten. Vignetten, Medaillons etc.

Photographische Schmelzfarbenbilder.

**Das Einstäubeverfahren auf Porzellan und Glas, sowie
das Substitutionsverfahren behandelnd.**

2. verm. Auflage 80 Seiten. Mit Abbildgn. Preis 2.50 Mark.

Die Heliochromie,

das

Problem der Photographie in natürlichen Farben.

Eine Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Arbeiten
von **Becquerel, Niépce und Poitevin.**

75 Seiten. Preis 1.50 Mark.

Studienblätter künstlerischer Stellung u. Beleuchtung.

Nach Aufnahmen von **J. C. Strauss** in St. Louis.

Nebst einem Anhang:

Bemerkungen

über

Künstlerische Porträtaufnahmen.

Acht Illustrationstafeln und 4 S. Text, in Umschlag geh.

(Aus dem Photogr. Archiv 1892)

Preis 75 Pfg.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Die Autotypie

in ihren verschiedenen Ausführungsarten.

Ein practischer Führer

zur Erzeugung von Druckplatten auf
photomechanischem Wege

für die

Buch-, Stein- und Kupferdruckpresse

nach photographischen Aufnahmen und Originalen mit
ungebrochenen Abtönungen.

Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet von **J. O. Mörch.**
136 Seiten. M. 8 erläuternden Tafeln. Preis 5.— Mark.

„Das Werkchen ist demnach für jeden, der sich mit
der Autotypie zu befassen gedenkt, ein vorzügliches
Lehrbuch, für den bereits geübteren Chemigraphen aber
ein schätzbares Nachschlagebuch, das zu nützlichen
Studien und Proben vielseitig Anregung bietet.“

Graph. Anzeiger.

„Die Herstellung der Autotypieplatten wird von Herrn
Mörch mit der gebotenen Ausführlichkeit und Deutlich-
keit beschrieben; alle Manipulationen lässt der Verfasser
Revue passiren und gibt auf Grund seiner Erfahrungen
ein sachgemässes Urtheil über die verschiedenen Methoden
ab. Wir können das Werk deshalb allen Fachgenossen
bestens empfehlen, die sich mit den photomechanischen
Reproductionsverfahren beschäftigen.“ Freie Künste.

Ueber Erlangung

brillanter Negative

und schöner Abdrücke mit Gelatine - Trocken-
platten, Eiweiss - Papier, Chlorsilber - Collodion- und
Gelatinepapier.

Nebst einem Anhang über die Wahl der Apparate.

11. Auflage. Preis 50 Pfg.

Die Buchhaltung für Photographen.

Separat-Abdruck aus dem Photogr. Archiv. Preis 40 Pfg.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Der Entwicklungsdruck

auf Gelatine-Emulsions-Papier und die Vergrößerung

direct nach dem Negativ.

Von **G. Mercator.**

124 Seiten. — Mit 128 Abbildungen. — Preis 2 Mark.

INHALT: 1. Der Contactdruck. Das Emulsionspapier und seine Aufbewahrung. — Zerschneiden. — Einlegen für den Contact-Druck. — Ueber die Wahl des Negativs. — Die Belichtung. 1. Belichtung mit Tageslicht. 2. Belichtung mit künstlichem Licht. a) Mit Petroleum. b) Mit Gaslicht. c) Mit electrischem Licht. d) Mit Magnesiumlicht. e) Blitzlichtlampen. **Entwicklung.** Dunkelzimmereinrichtung. Die Theorie der Entwicklung. Die verschiedenen Entwickler. Technik des Entwickelns. Ueberbelichtung. Unterbelichtung. **Fixiren.** — **Alaunbad.** — **Tönen der Chlorsilberpapierbilder.** — Goldbad für unfixirte Bilder. Goldbad für fixirte Bilder. — **Das Auswaschen.** — **Trocknen und Aufziehen.** — **Retouchiren.** — **Satiniren.** — **Fehler und deren Abhülfe.** — Fehler beim Aufbewahren und Belichten; beim Entwickeln; beim Fixiren; beim Alauniren; beim Tönen; beim Auftrocknen und Cartonniren; beim Heiss-Satiniren. II. Der Projectionsdruck. Die directe Vergrößerung nach dem Negativ. — **Einleitung.** — **Grundlage der Projection.** — Ueber die Wahl des Objectivs. — Wahl der Lichtquelle und des Negativs. — Die Berechnung der Expositionszeit. — **Belichtung mit künstlichem Licht.** Sciopticon. Mit Magnesiumlicht. Mit electrischem Licht. **Das Entwickeln.** Entwickler-Recepte. a) Für Bromsilberpapier. b) Für Chlorsilberpapier. — **Die Vergrößerung von Tageslicht.** Liesegang's Solar-Camera. — **Selbstconstruction von Vergrößerungs-Apparaten.** — **Die Retouche der Vergrößerungen.**

„Der Verfasser hat seine Aufgabe gründlich erfasst und auf jeder Seite spricht der erfahrene Practiker zum Practiker. — Obiges Büchlein bringt auch viele Details über die Art und Weise, wie die Arbeit anzupacken sei, und wird daher den Interessenten bestens entsprechen.“

Photographie.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Probleme der Gegenwart.

Erster Band.

Beiträge

zum

Problem des electrischen Fernsehens.

Von R. Ed. Liesegang.

130 Seiten. Mit Abbildungen. Preis **3 Mark.**

INHALT: Wirkungen des Lichtes. Einfluss auf die Leitungsfähigkeit. Photo-Electricität. Radiophonie. Licht und Magnetismus. Das Phototel. Geschichtliches. Aufnahme-Apparat. Reproductionsapparat. Schluss.

Zweiter Band.

Der

Monismus

und

≡ seine Consequenzen. ≡

Erster Theil:

Parallele Wissenschaften. — Das Problem des Lebens — Entwicklungsmechanik (Vergangenheit und Zukunft). — Grundlinien der Psychologie. — Eine Utopie auf biologischer Grundlage. — Naturalismus der Technik.

Von

R. Ed. Liesegang.

78. Seiten. 8°. Preis geheftet 2 Mark.

Das Urheberrecht auf dem Gebiete der bildenden Kunst und Photographie.

Vom Amtsgerichtsrath E. Gr $\ddot{u}$ newald.

92 Seiten. 8°. Preis 1.80 Mark.

Ed. Liesegang's Verlag, D $\ddot{u}$ sseldorf.

Erfahrungen practischer Photographen

über die
gebräuchlichsten Entwicklungsmethoden.

Sonderabdruck aus dem **Photogr. Archiv** 1890.

4 Nummern geheftet. Preis 1 Mark.

Die Verwendung der Projectionskunst im Anschauungs-Unterricht.

Experimental-Vortrag aus einigen Capiteln der Physik.

Von Dr. Wilh. Thörner.

2. Aufl. 81 S. mit 18 Abbildungen. Preis **1.50** Mark.

„Ganz aus der Praxis hervorgegangen und der Praxis dienend. Besonders dankbar muss man dem Verfasser sein für mancherlei technische Winke, deren Befolgung den Lehrer vor unvollkommenen oder ganz misslingenden Versuchen zu schützen imstande ist. Dass der Verfasser sich bei seinen Vorführungen nicht auf Physik beschränkte, ist ebenfalls dankbarst anzuerkennen. Lehrern, die in Geographie, Physik, Naturgeschichte etc. zu unterrichten haben, sei das Schriftchen empfohlen.“ (Pract. Schulmann).

Notes photographiques.

Le Procédé au Carbon.

Système d'impression inaltérable.

Par M. Paul E. Liesegang.

IV. Edition. 60 Seiten. Mit Illustrationen. Preis **1.60** Mark.

L'Aristotypie.

Par

Le Commandant **V. L e g r o s.**

Avec une épreuve Liesegang, intercalée.

64 Seiten. 8°. Preis **1.60** Mark, postfrei **1.70** Mark.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Photographischer Almanach und Kalender.

Jeder Band 1 Mark.

Erscheint seit 1882 jährlich (Ende des Jahres). Vergriffen sind die Jahrgänge 1888, 1890 und 1892.

„Wir empfehlen dieses hübsche und anspruchslose Büchlein unserem Leserkreis als eine wohlthuende Erscheinung, die uns mit jedem Jahre nicht nur mit technischen Neuigkeiten und Rathschlägen bereichert, sondern auch durch viele nützliche Nachrichten erfreut.“

Phot. Correspondenz.

„Wie immer ist das Büchlein früh auf dem Platze. Von Jahr zu Jahr hat es an Umfang zugenommen, und bildet jetzt schon ein ganz stattliches Bändchen, ohne dass deshalb der Preis erhöht worden wäre. Es enthält wie immer, gediegene Originalartikel, eine Uebersicht über die Vereine, zahlreiche Recepte und mancherlei Anderes. Recht gelungen sind die Kunstbeilagen.“ Wir wünschen dem Büchlein Glück auf den Weg.“

Phot. Nachr.

„Dieses stets von uns freudig begrüßte Werkchen erscheint nunmehr seit 1882 und erfreut sich der ungetheilten Anerkennung aller Interessenten. Eine Anzahl interessanter Original-Artikel bilden eine willkommene Beigabe. Wir wünschen dem guten und sorgfältig abgefassten Buch den besten Erfolg.“

Phot. Wochenbl.

Laterna Magica.

**Vierteljahrsschrift für alle Zweige der
Projectionskunst.**

Von dieser, 1877 bis 1889 erschienenen Zeitschrift sind noch einige vollständige Jahrgänge, sowie eine Anzahl einzelner Hefte vorrätig. Wir liefern dieselben zu Mk. —.75 pro Heft und zu Mk. 3.— pro Jahrgang. Inhaltsangabe steht auf Wunsch gern zu Diensten.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Photographisches Archiv.

Halbmonatliche Berichte

über den

Fortschritt der Photographie.

Herausgegeben von Dr. P. E. Liesegang.

Jährlich 9 Mark. Probenummer gratis.

Das photographische Archiv berichtet rasch und ausführlich über alle im Gebiete der Photographie und ihrer Hilfswissenschaften auftauchenden Neuerungen und Verbesserungen; unterstützt durch zahlreiche, tüchtige Mitarbeiter bringt dieses Blatt sowohl Original-Nachrichten und Correspondenzen, als Uebersetzungen wichtiger Mittheilungen ausländischer Publicationen. Die wissenschaftliche, die künstlerische und die gewerbliche Seite der Photographie findet in dem Archiv eine gleiche Berücksichtigung, Berichte über Ausstellungen, Gerichtsverhandlungen, die photographischen Rechtsverhältnisse, kurz alles, was dem Photographen von Interesse und Wichtigkeit ist, wird in geeigneter Weise mitgetheilt.

Der

Amateur-Photograph

Monatsblatt

für

Freunde der Lichtbildkunst.

Mit Illustrationen und Kunstbeilagen. **Jährlich 5 Mark**

Probenummer 50 Pfg. Illustrierter Prospect gratis.

„Ihr „Amateur-Photograph“ hat mir, wie allen hiesigen Amateuren, bisher sehr gute Dienste geleistet; es war ein glücklicher Wurf, den Sie gethan.“ Prof. Frz. Ferk. — „Ihr Blatt ist ein wahrer Segen für deutsche Amateure.“ A. St.

Ed. Liesegang's Verlag, Düsseldorf.

Liesegang, Raphael Eduard,

Photographische Chemie

Düsseldorf 1894

Bamberg, Staatsbibliothek -- L.art.o.151-b

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11838966-4